GESPANNTE RINGSYSTEME

Experimentelle Untersuchungen
an neuartigen meta-überbrückten Aromaten

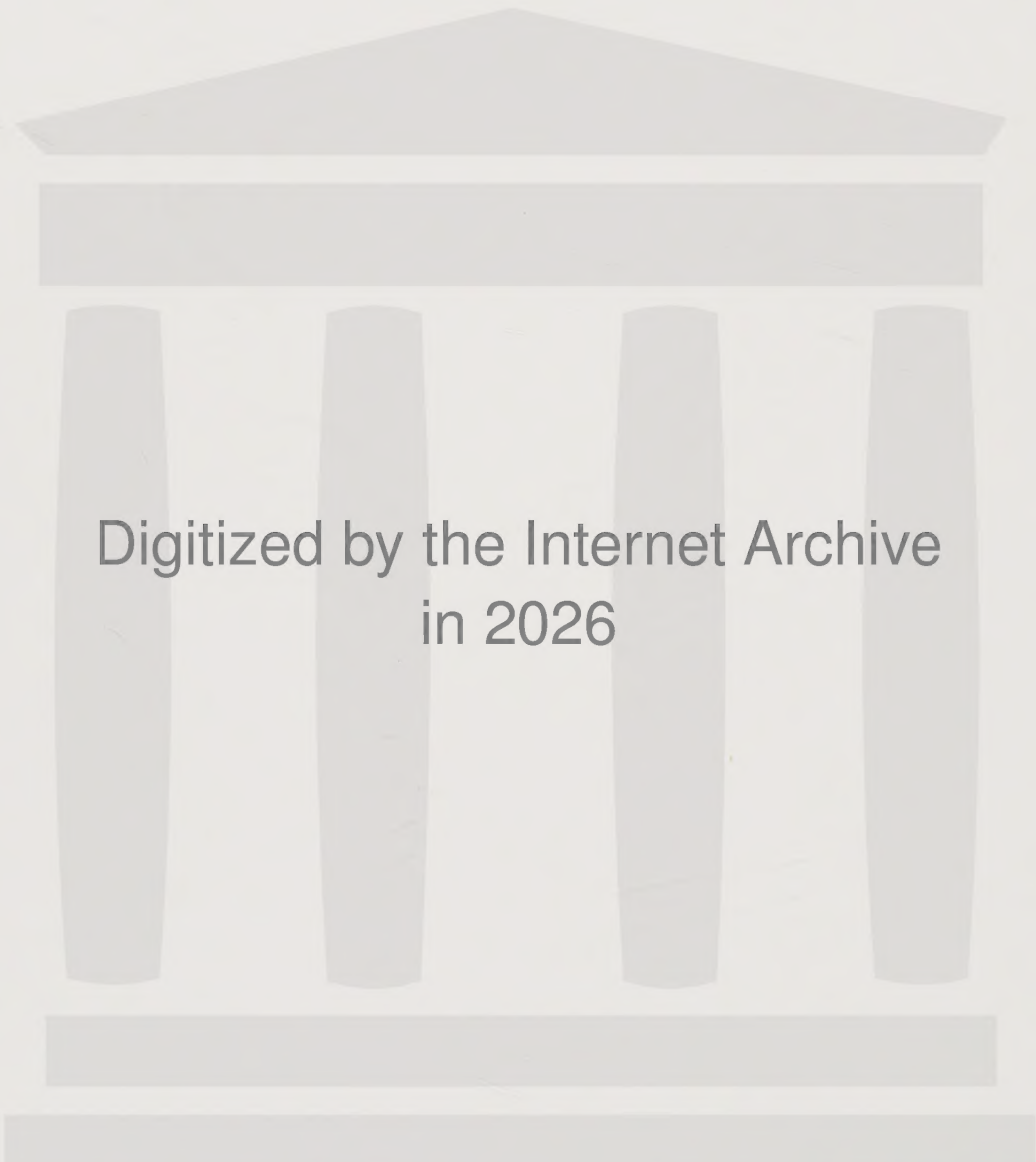
Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Werner Kneubühler
von Luzern und Willisau

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen

Bern, den 7. Juli 1971 Der Dekan: sig. Prof. Dr. K. Meyer

Hausdruckerei der CIBA-GEIGY AG, Basel
1971


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547616_0020

GESPANNTE RINGSYSTEME

Experimentelle Untersuchungen
an neuartigen meta-überbrückten Aromaten

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Werner Kneubühler
von Luzern und Willisau

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen

Bern, den 7. Juli 1971 Der Dekan: sig. Prof. Dr. K. Meyer

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

MEINEN LIEBEN ELTERN IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Herrn Professor Dr. W. Jenny, meinem verehrten Lehrer und Leiter vorliegender Dissertation, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Seine grosse Sachkenntnis, sowie sein nie versagender Optimismus und Humor trugen entscheidend zur Förderung dieser Arbeit bei.

Herrn Professor Dr. R. Signer danke ich für das Interesse, mit dem er die Entwicklung dieser Arbeit verfolgt hat.

Der Direktion der CIBA-GEIGY AG Basel bin ich für die grosszügige Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

II. THEORETISCHER TEIL 6

1. Kleine Metacyclophane 6

1.1 Spannungen 8

1.1.1 Einfluss der Spannungen auf die chemischen Eigenschaften eines Systems 11

1.1.1.1 Chemische Eigenschaften des überbrückten Kerns 11

1.1.1.2 Chemische Eigenschaften der Brücke 15

1.1.2 Einfluss der Spannungen auf die physikalischen Eigenschaften eines Systems 18

1.1.2.1 UV-Spektren 18

1.1.2.2 NMR-Spektren 2o

1.1.2.3 Massenspektren 24

1.2 Stereochemie 24

2. Reduktive Spaltung von C-C-Einfachbindungen mit Alkalimetallen 29

3. 3:5,7:9,12:14,16:18-Tetrabenzo-bicyclo-[8.8.o]octadeca-3,7,12,16-tetraen 34

3.1 Vorversuche 37

3.1.1 1,1,2,2-Tetraphenyl-aethan 37

3.1.2 [2.2]Paracyclophan 38

3.2 Syntheseversuch über eine Wurtz-Reaktion 4o

3.2.1 Beschreibung der Zwischen- und Nebenprodukte 42

3.2.1.1 Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester 42

3.2.1.2 Bis-(3-carbomethoxi-phenyl)-brom-methan 42

3.2.1.3 Benzophenon-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester 43

3.2.1.4 Benzhydrol-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester 44

3.2.1.5	1,1,2,2-Tetrakis-(3'-carbomethoxi-phenyl)-aethan	46
3.2.1.6	1,1,2,2-Tetrakis-(3'-hydroximethyl-phenyl)-aethan	48
3.2.1.7	3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenylaethan	49
3.2.2	Wurtz-Reaktion von 3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenyl-aethan	5o
3.2.3	Isolierung von [1.2.1.2]Metacyclophan	51
3.2.4	Isolierung von dimeren Produkten	53
3.3	Chemischer Strukturbeweis für [1.2.1.2]-Metacyclophan	56
3.3.1	Zwischenprodukte	57
3.3.2	Die Produkte der Wurtz-Reaktion	57
3.3.2.1	[1.2.1.2]Metacyclophan	57
3.3.2.2	[1.2.1.2.1.2]Metacyclophan	59
3.3.2.3	Das lineare Monomere und Trimere	62
3.3.2.4	Das lineare und cyclische Tetramere bzw. Pentamere	63
3.4	Syntheseversuch über die Pyrolyse von 2,12-Dithia-4:6,8:1o,14:16,18:2o-tetra-benzo-bicyclo[9.9.o]eicosa-4,8,14,18-tetraen-S,S'-bis-dioxid	65
3.4.1	Zwischenprodukte	66
3.4.1.1	2,12-Dithia-4:6,8:1o,14: 16,18:2o-tetra-benzo-bicyclo[9.9.o]eicosa-4,8,14,18-tetraen	66
3.4.1.2	2,12,-Dithia-4:6,8:1o,14:16,18:2o-tetra-benzo-bicyclo[9.9.o]eicosa-4,8,14,18-tetraen-S,S'-bis-dioxid	74
3.4.2	Die Produkte der Pyrolyse	75
3.5	Diskussion der Ergebnisse	81

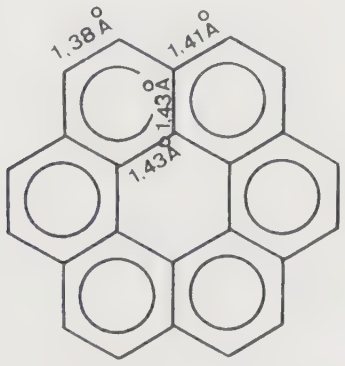
4. [2]Metacyclo[2](5,7)azulenophan 89
4.1 2,11-Dithia[3]metacyclo[3](3,5)pyridinophan 91
4.2 2,11-Dithia[3]metacyclo[3](3,5)pyridinophan-S,S'-bis-dioxid-N-oxid 94
4.3 Versuche zur Reduktion des N-Oxids 95

III. EXPERIMENTELLER TEIL 97
1. Allgemeine Bemerkungen 97
2. Metacyclophano-metacyclophan: Syntheseversuch über eine Wurtz-Reaktion 98
2.1 Vorversuche 98
2.2 Zwischenprodukte und Wurtz-Reaktion 100
2.3 Trennung des Rohproduktes 106
3. [1.2.1.2]Metacyclophan: Direktsynthese 108
3.1 Zwischenprodukte und Wurtz-Reaktion 108
3.2 Trennung des Rohproduktes 110
4. Metacyclophano-metacyclophan: Syntheseversuch über eine Sulfon-Pyrolyse 115
4.1 Zwischenprodukte 115
4.2 Pyrolyseversuche 117
5. [2]Metacyclo[2](5,7)azulenophan 117

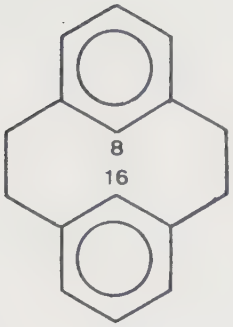
IV. ZUSAMMENFASSUNG 121
V. LITERATURVERZEICHNIS 122

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Während langer Zeit galt die Benzolmolekel als ein unverletzbares, hochsymmetrisch hexagonales Ringsystem. Erst im Jahre 1945 konnten ROBERTSON und WHITE (1) zeigen, dass nicht alle Bindungslängen in den Sechserringen des Coronens gleich sind.



Dies war das erste konkrete Beispiel einer Verbindung mit variablen aromatischen Bindungslängen. Einige Jahre zuvor schon hatte COOK (2) gezeigt, dass in einigen Verbindungen sehr starke "nonbonded interactions" zu erwarten wären, wenn man an den konventionellen Strukturmodellen festhielte. Daraus folgerten McINTOSH, ROBERTSON und VAND (3), dass das Molekül diesen "nonbonded interactions" durch Verdrehungen ausweichen müsste. Sie sprachen sich damit für die mögliche Existenz eines nichtplanaren aromatischen Ringes aus. Tatsächlich konnte wenig später gezeigt werden, dass in einigen Verbindungen verbogene Benzolringe vorliegen. Aus den Arbeiten von BROWN (4) ging beispielsweise hervor, dass in [2.2]Metacyclophan die Benzolringe wannenförmig verbogen sind. Damit ergibt sich für die beiden C-Atome 8 und 16 ein Abstand, welcher für zwei nichtgebundene Atome sinnvoll ist (vgl. Kap. II 1.1).



Noch stärker sind die Abweichungen von der Planarität des Benzolringes im Falle des [2.2]Paracyclophans (5, 6). (vgl. Abb. 1)

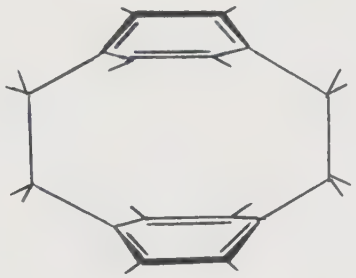
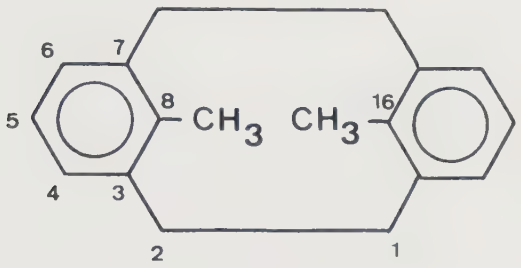


Abb. 1

Hier sind die C-Atome, welche die Brücke tragen, um 0,13 Å aus der Ringhauptebene herausgebogen, und der Aryl-Methylen-Bindungswinkel beträgt 166°, weicht also um 14° vom normalen Winkel eines ungespannten Systems ab.

Eine ähnliche Struktur wie [2.2]Metacyclophan, aber mit merklich grösseren Verbiegungen als dieses, besitzt das 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan (7, 8). Die C-Atome 8 und 16 - welche im [2.2]Metacyclophan einen Abstand von 2.689 Å haben - sind in dieser Verbindung 2,819 Å voneinander entfernt. Die

Methylen-Methylen-Bindung ist auf 1,573 Å auseinandergezogen. Ueberraschend ist, dass die Aryl-Methyl-Bindung in der Ebene $C_3 - C_7 - C_8$ liegt, also keine Verbiegung aufweist.



Von [2.2]Paracyclophan und [2.2]Metacyclophan sind die 1,9-Diene bekannt. Das Diolefin des [2.2]Metacyclophans ist erst kürzlich beschrieben worden (9). Für [2.2]Paracyclophan-dien, welches schon vor längerer Zeit dargestellt wurde, liegen heute Röntgenstrukturdaten vor (10, 11, 12). Die Zahlenwerte für die Abweichungen des Benzolringes von der Planarität in dieser Verbindung finden sich in der Abbildung 2.

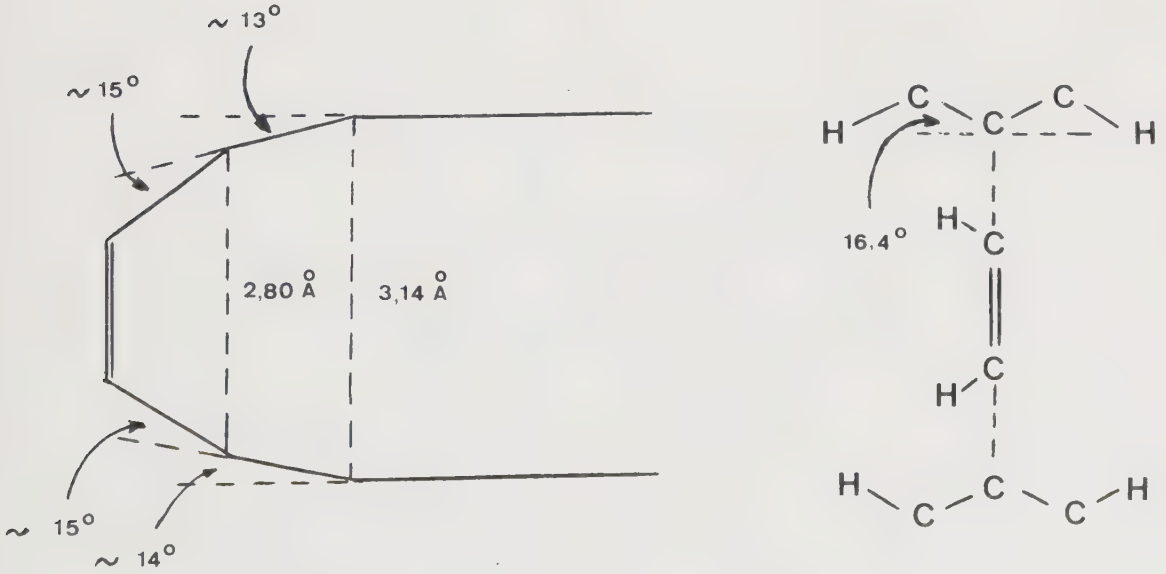
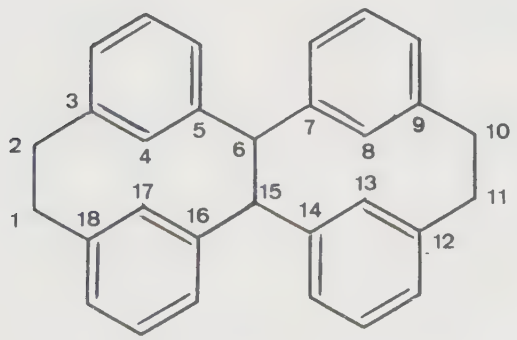


Abb. 2

Aus den Daten ist ersichtlich, dass die Verkürzung der Brücken hauptsächlich eine Vergrösserung der Deformation der Benzolringe zur Folge hat.

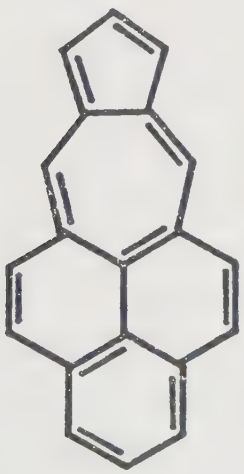
Der Uebergang von ebenen aromatischen Systemen zu nichtplanaren Verbindungen ist mit einer auffallenden Veränderung der charakteristischen chemischen und physikalischen (insbesondere der spektroskopischen) Eigenschaften dieser Körperklasse verbunden (vgl. Kap. II 1.1). Es sind bis heute nur wenige Beispiele bekannt geworden, welche eine genauere Untersuchung der Auswirkungen einer Verbiegung des aromatischen Systems erlauben. Ausser den oben erwähnten Verbindungen seien noch genannt: die [2.2]Pyridinophane sowie andere [2.2]Heterophane, die kleineren Metaparacyclophane und die [n]Paracyclophane mit kleinem n. Wir haben uns bemüht, einen Beitrag zu liefern zur synthetischen Erschliessung neuartiger Systeme, welche nichtplanare, aromatische Ringe enthalten.

Ein derartiges System ist z.B. 3:5, 7:9, 12:14, 16:18-Tetrabenzo-bicyclo[8.8.o] octadeca-3,7,12,16-tetraen, eine aus zwei [2.2]Metacyclophan-Einheiten aufgebaute Verbindung, denen eine Brücke gemeinsam angehört.

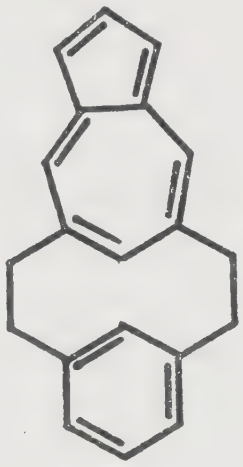


Die Synthese dieser Verbindung bildete denn auch das Hauptziel dieser Arbeit. Ausser der schon erwähnten Nicht-Planarität der Benzolringe sollte diese Verbindung auch weitere, sich aus der Stereochemie ergebende, interessante Eigenschaften besitzen. Diese werden in Kapitel II 1.2 und II 2.3 eingehend diskutiert.

Den zweiten Teil der Arbeit bildet der Versuch zur Synthese eines überbrückten Azulens. In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben JUTZ und KIRCHLECHNER (13) über die Synthese von Azuleno-phenalen berichtet. Diese Verbindung könnte man sich entstanden denken durch Dehydrierung von [2]Metacyclo[2](5,7)-azulenophan. Unseres Wissens sind bis heute noch keine derartigen überbrückten Azulene bekannt. Es wäre zu erwarten, dass hier ein nichtplanares Azulen vorliegt. Die Untersuchung der Auswirkungen einer Verbiegung des Azulensystems auf sein Elektronenspektrum wäre ohne Zweifel von grossem Interesse.



Azuleno-Phenalen



[2]Metacyclo[2](5,7)-azulenophan

II. THEORETISCHER TEIL

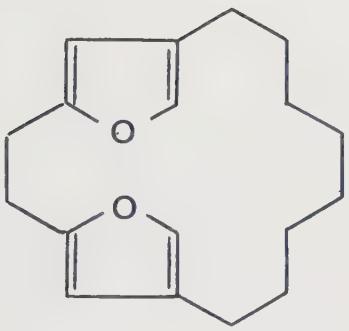
1. Kleine Metacyclophane

Als "Phane" werden ganz allgemein Verbindungen bezeichnet, welche cyclisch überbrückte aromatische Ringe enthalten (14, 15). Ein "Cyclophan" im besonderen ist eine aus cyclisch verbrückten Benzolringen bestehende Verbindung, im Gegensatz zu den "Heterophanen", die in den aromatischen Ringen Heteroatome enthalten. Bei den Cyclophanen wird die Stellung der Brücke am Ring durch die Vorsilben "Ortho-", "Meta-" oder "Para-" gekennzeichnet, bei den anderen Phanen durch in runde Klammern gesetzte Zahlen. Die Länge der Brücken wird durch in eckige Klammern gesetzte Zahlen angegeben. Es soll hier nicht weiter auf die Nomenklatur dieser Verbindungen eingegangen werden. Wir hielten uns bei der Bezeichnung unserer Verbindungen im wesentlichen an den von VOEGTLE und NEUMANN (14) unterbreiteten Vorschlag. In ihrer Zusammenstellung berücksichtigen diese Autoren nicht nur jene Verbindungen, die sich in die beiden Klassen "Cyclophane" oder "Heterophane" einordnen lassen, sondern auch Systeme, die zwei verschiedene aromatische Ringe miteinander verbrückt enthalten, oder mehrfach verbrückte Verbindungen sowie Systeme mit Hetero-Brückenkopf-Atomen. In diesem Kapitel soll vorwiegend von Metacyclophanen die Rede sein, die einen oder zwei verbrückte Ringe enthalten. Da wir uns für die Eigenschaften gespannter Verbindungen interessieren, werden wir vor allem Systeme mit nur wenigen Brücken-Kohlenstoffatomen betrachten. Die Abbildung 3 soll einen knappen Ueberblick über die Phane mit einigen typischen Beispielen geben.

Phane
- Cyclophane
  - Orthocyclophane
  - Paracyclophane
  - Metacyclophane
- Heterophane [1]
- andere Phane [2]

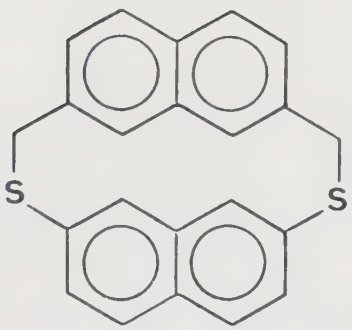
Cyclophane
- einkernig [3]
- zweikernig [4]
- mehrkernig [5]

1)



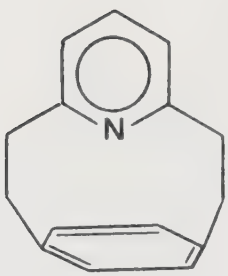
[8.2](3,5)Furanophan

2)



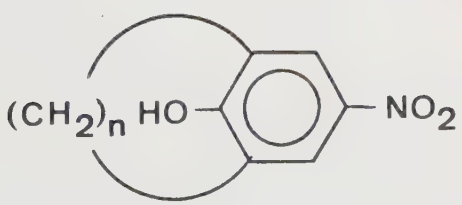
1,12-Dithia[2.2](2,7)naphthalinophan

2)



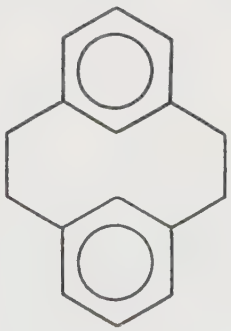
[2]Paracyclo[2](2,6)pyridinophan

3)



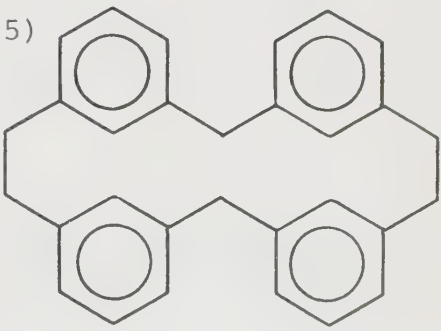
2,6-Polymethylen-4-nitrophenol

4)



[2.2]Metacyclophan

5)

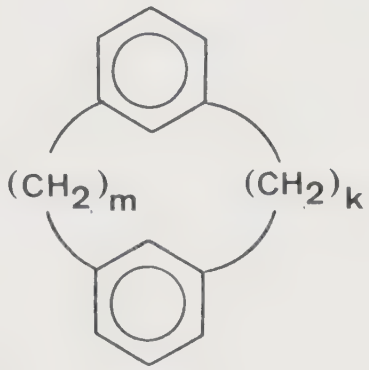


[1.2.1.2]Metacyclophan

Abb. 3

1.1 Spannungen

Unser Interesse konzentriert sich, wie schon erwähnt, auf [n]Metacyclophane und [m.k]Metacyclophane mit jeweils relativ kleinen n, m und k.



Diese Bedingung führt zwangsläufig zu Spannungen im System, die sich in einem aussergewöhnlichen chemischen und physikalischen Verhalten dieser Verbindungen äussert. So zeigen z.B. die UV-Spektren der 2,6-Polymethylen-4-nitrophenole für $n > 5$ weitgehende Uebereinstimmung mit jenen der unsubstituierten Nitrophenole. Für $n = 5$ hingegen deutet das UV-Spektrum darauf

hin, dass die Verbindung grossenteils in ihrer ketotautomeren Form vorliegt (16). Dieses für Phenole abnorme Verhalten lässt sich durch die Annahme erklären, dass durch den Uebergang eines Ringkohlenstoffatoms in den sp^3-Zustand die Spannung vermindert wird. Allerdings wird dadurch der aromatische Zustand auf-

gehoben, so dass man nicht mehr von einem überbrückten Aromaten sprechen kann.

Im [2.2]Metacyclophan ist ein derartiges Ausweichen in einen anderen Hybridzustand nicht möglich. In dieser Verbindung liegen - wie schon in der Einleitung erwähnt - verbogene Benzolringe vor, wie BROWN in seiner Röntgenstrukturanalyse gezeigt hat (4). Aus Modellbetrachtungen von [2.2]Metacyclophan ersieht man, dass es theoretisch in drei Konfigurationen vorliegen könnte (17): 1) in einer treppenähnlichen trans-Form, in der die Benzolringe in parallelen Ebenen liegen, 2) in zwei identischen cis-Formen, in welchen die Benzolringe in einem Winkel von ca. 60° zueinander geneigt sind und 3) in einer verdrehten (twisted) Form, die beim Uebergang von einer cis-Form zurandern durchlaufen werden muss. Die Röntgenstrukturanalyse hat gezeigt, dass [2.2]Metacyclophan in der Treppenform vorliegt. Diese Anordnung lässt zwar genügend Spielraum zwischen den zentralen C-Atomen und den daran gebundenen H-Atomen, würde jedoch den Abstand zwischen den beiden C-Atomen 8 und 16 auf ca. 1,56 Å einschränken, was für nichtgebundene Atome unmöglich ist (diese Distanz würde ungefähr derjenigen zwischen den C-Atomen 1 und 2 entsprechen). Wie die Abbildung 4 zeigt, weicht das System diesem Zwange dadurch aus, dass sich die Benzolringe verbiegen. Das Kohlenstoffatom 8 liegt um 0,143 Å ausserhalb der Ebene $C_3C_4C_6C_7$. Die Methylen-C-Atome sind gegenüber dieser Ebene um ca. 0,4 Å versetzt, so dass die Bindungen zu ihnen einen Winkel von ungefähr 15° mit der Ringhauptebene einschliessen. Es ist weiter ersichtlich, dass auch das C-Atom 5 aus seiner ursprünglichen Lage um ca. 0,042 Å versetzt ist. Durch das Zusammenwirken aller dieser Effekte wird die Distanz zwischen den Zentren 8 und 16 auf 2,689 Å vergrössert.

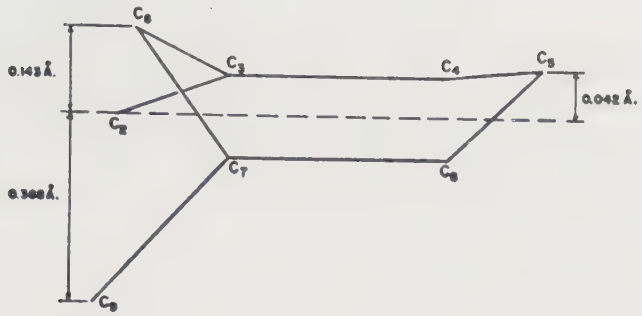


Abb. 4

Verbiegung der Benzolringe in
[2.2]Metacyclophan (4)

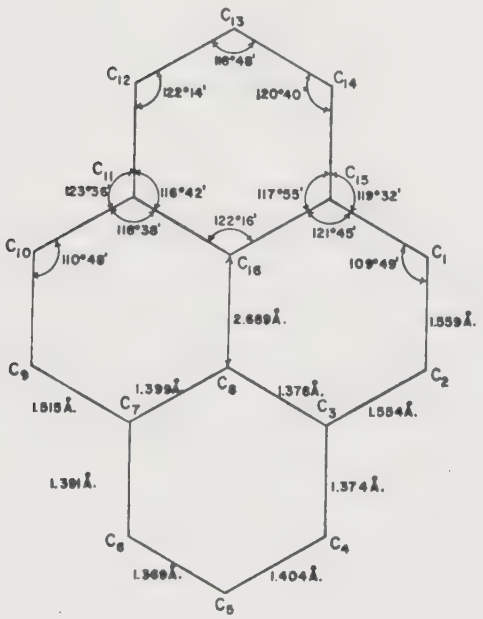


Abb. 5

Dimensionen in [2.2]Metacyclophan
nach BROWN (4)

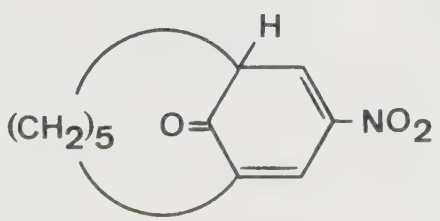
In den folgenden Abschnitten soll der Zusammenhang zwischen den Spannungen eines Systems und seinen, gegenüber ungespannten Verbindungen veränderten, chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht werden.

1.1.1 Einfluss der Spannungen auf die chemischen Eigenschaften eines Systems

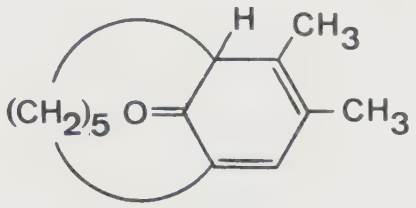
Die in einem System wirkenden Spannungen lokalisieren sich im allgemeinen nicht auf eine bestimmte Stelle des Moleküls, sondern suchen sich nach Möglichkeit über einen grösseren Bereich auszudehnen, wie die Arbeiten von BROWN (5, 6) gezeigt haben (vgl. auch Kap. I und II 1.1). Daher werden von der Spannung beide Strukturelemente eines Phans betroffen: Der überbrückte Kern und die Brücke. Es wird in den folgenden Abschnitten anhand einiger Beispiele gezeigt, wie die chemischen Eigenschaften eines Phans durch Spannungen verändert werden können, wobei nochmals daran erinnert werden soll, dass ein- oder zweikernige Metacyclophane mit relativ kleinen Brücken das Hauptthema unserer Betrachtungen bilden werden.

1.1.1.1 Chemische Eigenschaften des überbrückten Kerns

Bis heute sind nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden, welche die chemische Reaktivität eines nichtebenen aromatischen Ringes zum Gegenstand haben. Es ist beispielsweise nicht bekannt, wie weit sich ein Benzolring verbiegen lässt, ohne die charakteristischen Eigenschaften der Aromatizität weitgehend zu verlieren. In einigen Fällen, in denen Substituenten am Ring dem System eine Ausweichmöglichkeit anbieten, konnte erreicht werden, dass der aromatische Charakter der Verbindung durch die Spannung vollständig aufgehoben wurde. Wie an anderer Stelle erwähnt, liegt 2,6-Pentamethylen-4-nitro-phenol grösstenteils in seiner ketotautomeren Form vor. Offenbar gewinnt das System mehr

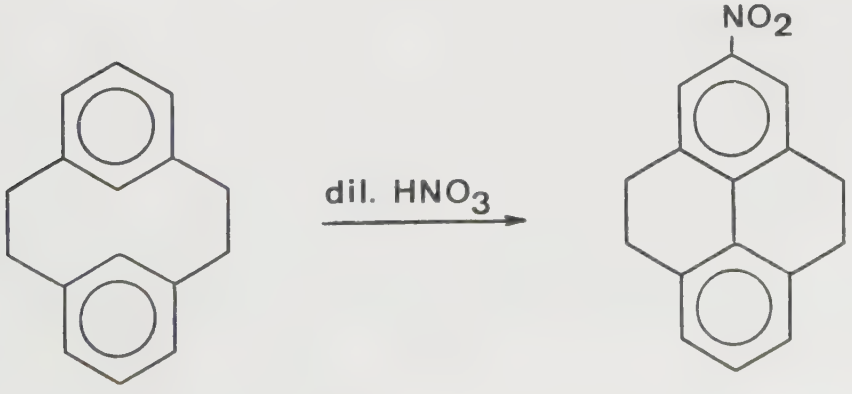


Stabilität durch den Uebergang eines Ringkohlenstoffatoms in den sp^3-Zustand als durch die Aufhebung der durchgehenden Konjugation verloren geht. Analog verhält sich 2,6-Pentamethylen-3,4-dimethylphenol. In diesen beiden Fällen kann natürlich



nicht mehr von "überbrückten Aromaten" im eigentlichen Sinn gesprochen werden, aber die Beispiele zeigen, dass eine genügend grosse Spannung die Eigenschaften eines Aromaten (in diesem Falle eines Phenols) vollständig verändern können.

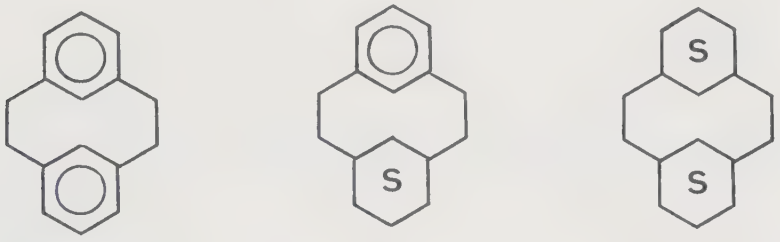
Im Falle der unsubstituierten Ringe ist die Grenze zur Aufhebung der durchgehenden Konjugation noch nicht erreicht worden. Dies zeigt sich unter anderem daran, dass die Reaktivität gegenüber elektrophilen Reagenzien - soweit untersucht - im allgemeinen erhalten bleibt. Die während einer elektrophilen Substitutionsreaktion an [2.2]Metacyclophan beobachteten Folgereaktionen sind wohl eher auf die sehr enge Nachbarschaft der beiden Kerne zurückzuführen als auf ihre Verbiegung. Bei der Nitrierung von [2.2]Metacyclophan mit verdünnter Salpetersäure tritt neben der Nitrierung noch eine transanulare elektrophile Substitution ein (24).



Die Struktur dieser Verbindung konnte durch Ueberführung in den ihr zugrundeliegenden, bekannten Kohlenwasserstoff gesichert werden.

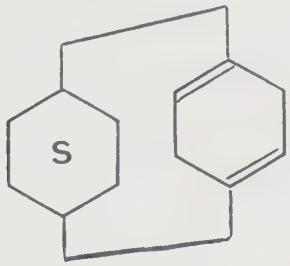
Analog verläuft die elektrophile Bromierung von [2.2]Metacyclophan (24).

Im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung des Nitrierungsproduktes von [2.2]Metacyclophan gelang auch die Hydrierung zu Hexahydro- und Perhydro[2.2]Metacyclophan (24).

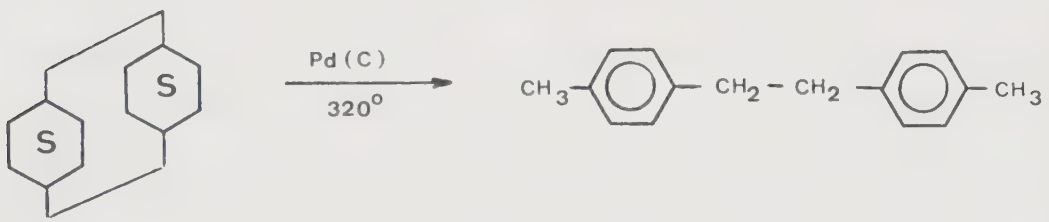


Es lässt sich also hier ein Ring vollständig hydrieren bevor der andere angegriffen wird. Im Gegensatz dazu verläuft die Hydrierung von [2.2]Paracyclophan unerwartet. Aus Studien an einigen höheren Homologen leiteten CRAM und ALLINGER (18) ab, dass auch am kleinsten Paracyclophan zuerst ein Ring vollständig hydriert werden müsse, bevor der zweite Wasserstoff aufnimmt. Ein Produkt, das nur drei Mol Wasserstoff aufgenommen hatte, konnte jedoch nicht isoliert werden. Das Reaktionsgemisch bestand in allen Fällen aus unverändertem [2.2]Para-

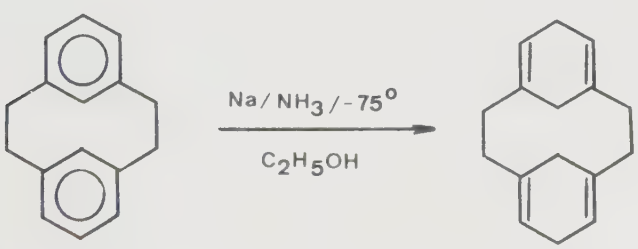
cyclophan und einer Octahydro-Verbindung, der die untenstehende Struktur zugeordnet wurde:



Diese Octahydro-Verbindung konnte in grosser Ausbeute erhalten werden, wenn man genau 4 Mol H_2 reagieren liess. Die weitere Aufnahme von Wasserstoff ging langsam vor sich und führte zu Perhydro[2.2]Paracyclophan. Interessant ist, dass sich diese Verbindung nicht mehr durch Dehydrierung in [2.2]Paracyclophan überführen lässt, sondern unter Hydrogenolyse in ein offenkettiges dehydriertes Produkt übergeht.



Schliesslich fanden REINER und JENNY (25), dass [2.2]Metacyclophan bei der Birch-Reduktion glatt das 5,8,13,16-Tetrahydroderivat liefert.



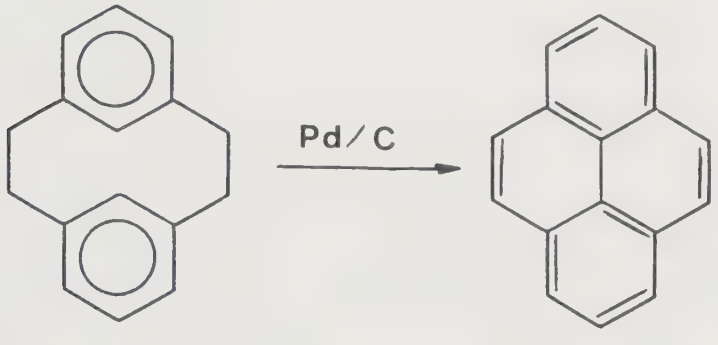
Eine analoge Reaktion des [2.2]Paracyclophans wird in Kapitel II 3.1.2 diskutiert.

1.1.1.2 Chemische Eigenschaften der Brücke

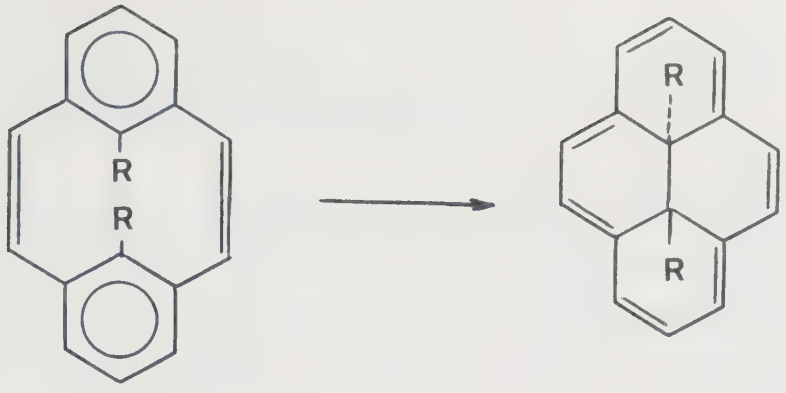
Im Jahre 1899 berichtete PELLEGRIN (19) über eine erste, meta-überbrückte aromatische Verbindung, der er die Struktur des [2.2]Metacyclophans zuordnete. Daneben glaubte er, ausserdem das [2.2]Metacyclophan-1,9-dien isoliert zu haben. Seitdem man diese Arbeit 1950 wiederentdeckt hatte, sind verschiedene Versuche unternommen worden, die Resultate von PELLEGRIN zu reproduzieren, allerdings nicht unter genau denselben Bedingungen (20, 21). In keinem Falle konnte die von PELLEGRIN als das Dien von [2.2]Metacyclophan betrachtete Verbindung isoliert werden. Da jedoch dieses Dien von grossem theoretischen Interesse ist, wurden in der Folge verschiedene Versuche unternommen, die Brücken des [2.2]Metacyclophans zu dehydrieren. Diese Untersuchungen zeigten eine erstaunliche Reaktionsträgheit der Benzylstellungen in dieser Verbindung (17). Man behandelte sie mit n-Butyllithium, n-Amylnatrium (mit darauffolgender Carbonylierung), Brom, Bleitetraacetat, Cumolhydroperoxid-Kupfer(I)Chlorid, Chromtrioxid, N-Bromsuccinimid, Brom unter Bestrahlung, t-Butylhypochlorit, Vanadiumpentoxid-Wasserstoffperoxid, Manganacetat-Luft und Selendioxid (17). Gegenüber allen diesen Reagenzien wäre von einer normalen Benzylstellung eine Reaktion zu erwarten gewesen. In allen Fällen wurde das [2.2]Metacyclophan jedoch kaum oder überhaupt nicht angegriffen. Der Grund liegt darin, dass ein Anion, Kation oder Radikal in der Benzylstellung dieser Verbindung nicht oder nur ungenügend stabilisert werden kann. Wie an anderer Stelle gezeigt, sind die Brückenkopf-Kohlenstoffatome aus der Ebene der Benzolringe herausgedreht (vgl. Kap. II 1.1), so dass der zur Konjugation mit dem Kern erforderliche Uebergang vom sp^3- in den sp^2-Zustand aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

Anhand der Brückenkopf-Acidität lässt sich die Abnahme dieser Stabilisierungsmöglichkeit mit zunehmender Spannung direkt zahlenmässig erfassen: CRAM und SINGER (22) konnten zeigen, dass die Acidität der Brückenkopf-H-Atome von [12.1] Paracyclophan bis zum [8.1]Paracyclophan um einen Faktor der Grössenordnung 10^3 abnimmt.

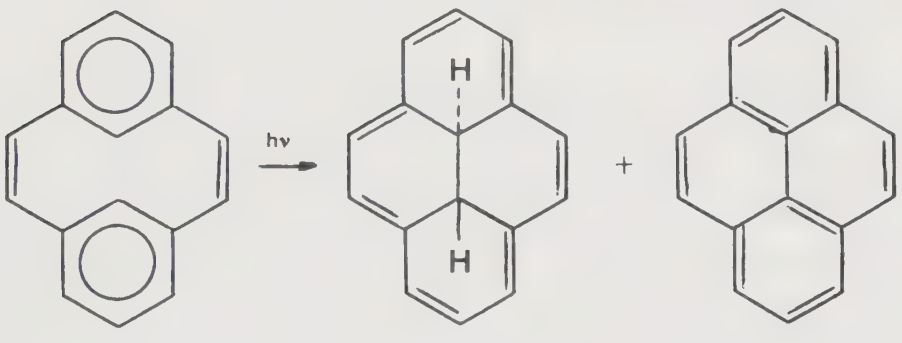
Eine weitere interessante Eigenschaft des [2.2]Metacyclophans zeigt sich bei der Dehydrierung. Es ist nicht möglich, die Brücken zu dehydrieren ohne gleichzeitig die inneren H-Atome zu entfernen. So führt die Dehydrierung mit Palladium auf Kohle direkt zu Pyren (8, 21, 20).



Eine Reaktion, bei welcher sowohl die Bindungen der Brücke als auch Zentren des Ringes beteiligt sind, zeigen die 8,16-Dialkyl[2.2]Metacyclophan-1,9-diene (23), sowie das erst kürzlich beschriebene [2.2]Metacyclophan-1,9-dien (9). Die Dialkylderivate gehen bei Zimmertemperatur spontan unter Valenztautomerie in die trans-15,16-Dialkyldihydropyrene über, was sich äusserlich durch eine auffallende Farbvertiefung anzeigt.



Erstaunlicherweise ist im Vergleich dazu das unsubstituierte Dien relativ stabil und geht erst unter Bestrahlung in ein Gemisch von trans-15,16-Dihydropyren und Pyren über (9). An der Luft wird die Dihydroverbindung allerdings rasch zu Pyren dehydriert.



1.1.2 Einfluss der Spannungen auf die physikalischen Eigenschaften eines Systems

Am deutlichsten wird der Einfluss der Spannung in einem System sichtbar, wenn man seine physikalischen Eigenschaften mit jenen einer entsprechenden ungespannten Verbindung vergleicht. Wir denken in diesem Abschnitt ausschliesslich an die spektroskopischen Eigenschaften, die anhand einiger repräsentativer Beispiele diskutiert werden sollen.

1.1.2.1 Ultraviolett-Spektren

In den Elektronenspektren verbogener Aromaten können zwei allgemeine Tendenzen festgestellt werden:

1. Die Feinstruktur der längstwelligen Bande (in Benzol bei 254 nm) ist verschwunden.
2. Die längstwellige Bande wird nach längeren Wellen verschoben.

(In den UV-Spektren von Verbindungen mit aromatischen Ringen, die einander sehr nahe gegenüber stehen, wie z.B. im [2.2]Paracyclophan, treten ausserdem neue Schultern auf, die auf transanulare π-π Wechselwirkungen zurückgeführt werden (44)).

Die Absorptionsbande bei 254 nm im Elektronenspektrum von Benzol ist zurückzuführen auf einen π-π^*-Uebergang. Dieser eigentlich "verbotene" Uebergang (kleines ϵ) ist möglich wegen des von Molekülschwingungen verursachten Verlustes an Symmetrie. Die Feinstruktur dieser Bande ist typisch für einfache aromatische Verbindungen. In einem gespannten System sind zwei Bestrebungen feststellbar: einerseits die Tendenz, den aromatischen Ring so planar wie möglich zu erhalten, anderseits, die Bindungswinkel an den Brücken möglichst den Idealwinkeln des jeweiligen Hybridzustandes anzunähern. Diese beiden konkurrierenden Bestrebungen bewirken beispielsweise im [2.2]Paracyclophan eine "Concertina

motion" (45), welche den Verlust der Feinstruktur zur Folge hat (44).

Im gespannten System haben die bindenden Orbitale weniger bindenden Charakter als im ungespannten, besitzen also höhere Energie. Entsprechend haben die antibindenden Orbitale einen niedrigeren Energiezustand. Da die Absorption auf einen $\pi - \pi^*$-Uebergang vom höchsten bindenden zum niedrigsten antibindenden Zustand zurückzuführen ist, wird im gespannten System für die Anregung eine kleinere Energie benötigt, und damit verschiebt sich die Absorption nach längeren Wellen.

Infolge der plausiblen Erklärungen, die für diese Phänomene möglich sind, bietet das UV-Spektrum direkte Informationen über das Ausmass der Verbiegung des Kerns. Aus der Lage der Banden kann auf den relativen Energiezustand der höchsten bindenden Orbitale geschlossen werden, welche ihrerseits Auskunft geben über die Bindungsstärke der π-Bindungen. Je stärker der aromatische Ring verbogen ist, desto weniger wirkungsvoll können sich die p_z-Orbitale überlappen und desto schwächer wird damit die π-Bindung. Die folgende Tabelle zeigt die langwellige Absorption einiger verbogener Verbindungen im Vergleich zu jener von Benzol, m-Xylol und p-Xylol.

Verbindung	längstwellige Absorption (nm)	ε
1) Benzol (26)	254	2o4
2) m-Xylol	266	4oo
3) p-Xylol	266	78o
4) [2.2]Metacyclophan (17)	271	446
5) [2.2]Paracyclophan (27)	285	22o

Eine gewisse Vorsicht bei der Interpretation dieser Daten ist am Platze: 1) bis 3) wurden in Hexan gemessen, für 4) ist kein Lösungsmittel angegeben, während das Spektrum von 5) in 95%-igem Aethanol aufgenommen wurde.

1.1.2.2 NMR-Spektren

Während das UV-Spektrum direkten Aufschluss über das Ausmass der Verbiegung eines aromatischen Ringes geben kann, erfasst das NMR-Spektrum vorwiegend Sekundäreffekte der Spannung. Im Kapitel II 1.1 wurde gezeigt, dass [2.2]Metacyclophan eine treppenförmige Struktur besitzt. Die ausserordentlich starre Konformation des Moleküls drückt sich unter anderem in der Temperaturunabhängigkeit seines NMR-Spektrums zwischen -80° und $+190^{\circ}$ aus (46). Es zeigt für die äusseren aromatischen Protonen ein AB_2-Spektrum bei δ 7,18 und 6,97 ppm. Die inneren Arylprotonen sind ganz oder teilweise in die Elektronenwolke des gegenüberliegenden Benzolringes eingebettet, liegen also im abschirmend wirkenden Anisotropiebereich dieses Ringes. Die folgende Abbildung veranschaulicht diese Tatsache.

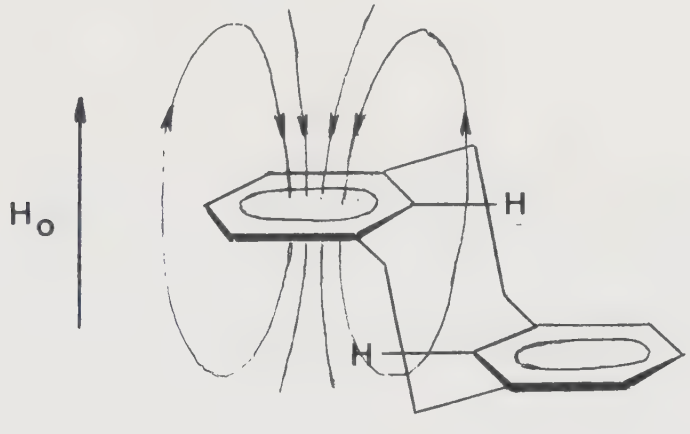
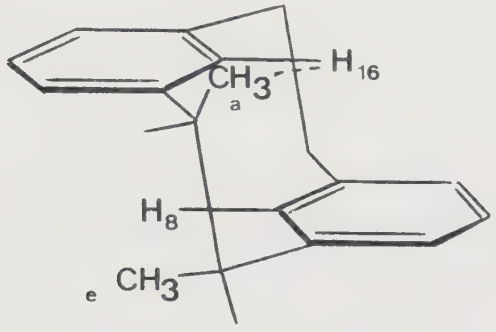


Abb. 6

Aus diesem Grund erscheinen die inneren Arylprotonen bei der aussergewöhnlich hohen Feldstärke δ 4,23 ppm.

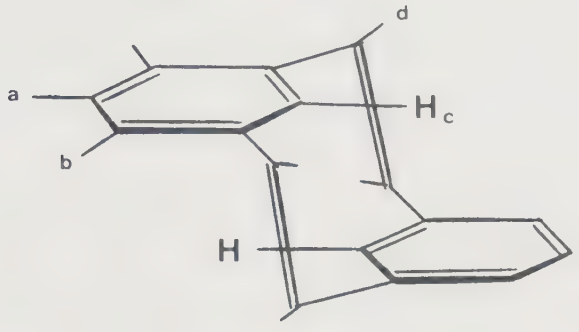
Wegen der starren Konformation sind auch die Protonen der Brücke nicht aequivalent, sondern absorbieren in Form eines A_2B_2-Aufspaltungsmusters mit dem Schwerpunkt bei δ 2,55 ppm.

Vor einiger Zeit wurde über ein [2.2]Metacyclophan berichtet (47), dessen innere Arylprotonen wegen sterischer Wechselwirkungen mit Substituenten in der Seitenkette magnetisch nicht aequivalent sind. Es zeigt sich hier der direkte Einfluss einer Spannung auf das NMR-Spektrum einer Verbindung.



Während H_8 praktisch dieselbe chemische Verschiebung besitzt wie die inneren Arylprotonen der unsubstituierten Verbindung (δ 4,22 ppm), erscheint H_{16} bei etwas tieferem Feld, nämlich bei δ 4,50 ppm. Offenbar wird durch die Wechselwirkung zwischen dem Proton H_{16} und der axialen Methylgruppe in der Seitenkette das Molekül leicht verdreht, so dass H_{16} etwas aus dem abschirmenden Bereich des Kernes herausgedrückt wird. Eine eingehende Diskussion des NMR-Spektrums der Verbindung findet sich in der Literatur (47).

Ein ausserordentlich interessantes NMR-Spektrum zeigt [2.2] Metacyclophan-1,9-dien (9). Die H_a und H_b erscheinen



als Multiplette bei δ 7,01 und 6,60 ppm, die H_d als Singulett bei δ 6,22 ppm. Unerwartet ist allerdings die Verschiebung der inneren aromatischen Protonen. In Analogie zu den beiden vorstehend besprochenen Verbindungen würde man für die H_c eine Resonanz bei sehr hohem Feld erwarten, doch erscheint das Signal dieser Protonen bei δ 7,9 ppm, also überraschend tief. Trotzdem ordnen die Autoren (9) dem Molekül eine treppenförmige Struktur zu, wohl wegen des für die Endstufe der Synthese verwendeten, transkonformeren Ausgangsmaterials. Unseres Erachtens spricht das NMR-Spektrum eher für die cis-Konformation (vgl. Abb. 7).

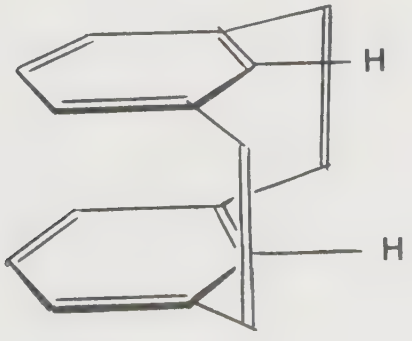
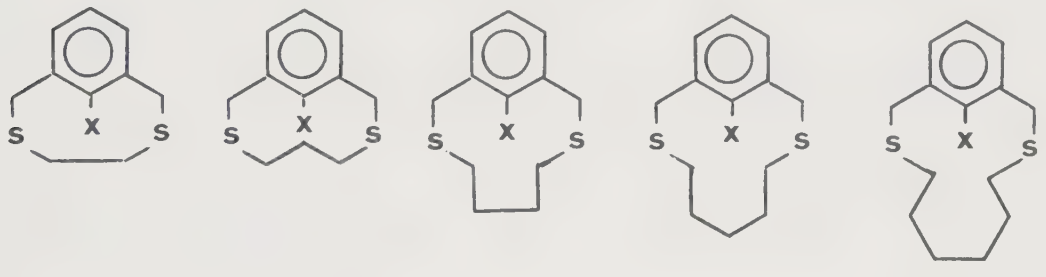


Abb. 7

Immerhin sei hier noch auf die Tatsache verwiesen, dass die Autoren zur Unterscheidung der Isomeren ihres Ausgangsmaterials gerade die NMR-Spektren heranziehen und dabei feststellen, dass die inneren Aryl-Protonen des cis-Isomeren bei - für Aromaten - normaler Feldstärke absorbieren. Genauere Angaben über die Stereochemie dieses Diens sind erst von einer Röntgenstrukturanalyse zu erwarten, welche bis zur Zeit nicht vorliegt.

Schliesslich sei noch auf die Untersuchungen von VOEGTLE und Mitarbeitern hingewiesen, welche sich sehr eingehend mit dem Thema "Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen" befassen (28-43). Im Rahmen dieser Arbeiten wurden beispielsweise für die folgenden Verbindungen die Werte der Freien Enthalpie $\Delta G^{\neq}$ der Aktivierung für die Ringinversion



bestimmt, wobei durch Variation von X relative Werte für die Raumbeanspruchung verschiedener Gruppen erhalten wurden. Eine eingehende Diskussion dieser recht vielfältigen Untersuchungen würde hier jedoch zu weit führen.

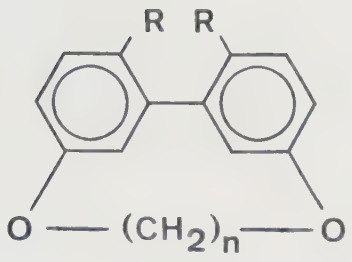
1.1.2.3 Massenspektren

Am wenigsten Informationen über die Spannungen in einer organischen Molekel liefert das Massenspektrum. Eines der wenigen Phänomene, welche sich auf die Spannung zurückführen lassen, ist die Abspaltung von Aethylen aus [2.2]Metacyclophan (dieses Fragment wird in den Massenspektren nicht allzu häufig beobachtet). Eine eingehende Diskussion der Massenspektren von [2^n]Metacyclophan findet sich in der Literatur (48).

Im Massenspektrum von [2.2]Metacyclophan-1,9-dien treten neben dem Parent-Peak intensive Linien bei M-1 und M-2 auf (9). Die leichte Abgabe von einem oder zwei aromatischen Wasserstoffatomen kann ebenfalls als Folge der Verbiegung aufgefasst werden und führt zu einem weniger bzw. überhaupt nicht gespannten System (Pyren).

1.2 Stereochemie

Wie bereits mehrfach gezeigt wurde, liegt [2.2]Metacyclophan in einer ausgesprochen starren Konformation vor. Allgemein kann in cyclisch überbrückten Systemen eine Einschränkung der Beweglichkeit angenommen werden, wenn die Brücken relativ kurz sind. Sind an geeigneten Stellen eines derartigen Moleküls Substituenten angebracht, so kann Chiralität die Folge sein. Eines der ersten Beispiele, an denen dies nachgewiesen werden konnte, ist das nachfolgend erwähnte, substituierte [n.o]Metacyclophan (49).



R = COOH

Ist in diesem Molekül n sehr gross (~ 50), so besteht freie Drehbarkeit um die Bindung zwischen den beiden Phenylresten, die nur durch die beiden Gruppen R eingeschränkt ist.

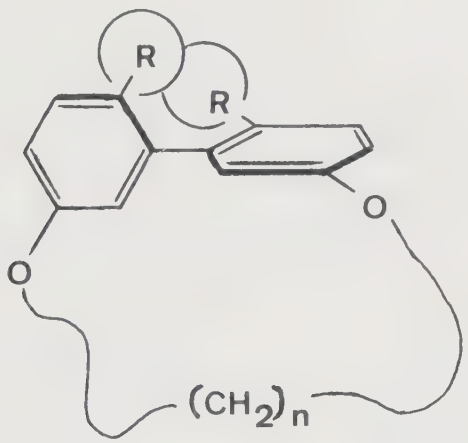


Abb. 8

Bei n = 10 können sich die beiden Reste R gerade noch transständig anordnen, doch ist die freie Drehbarkeit nicht mehr vorhanden. In diesem Falle ist Enantiomerie möglich. Für n = 8 ist die trans-Konformation nur noch unter Verbiegung der koaxialen Bindung möglich, während bei n = 7 und n = 6 nur cis-Konformere existieren. Auch in diesen Verbindungen liegen Stereoisomere vor, deren Trennung zum Teil gelungen ist. Die bei allen diesen Enantiomeren beobachtete, zum Teil rasche Racemisierung wird darauf zurückgeführt, dass die Reste R, wenn auch nur in geringem Masse, aneinander vorbeigleiten können.

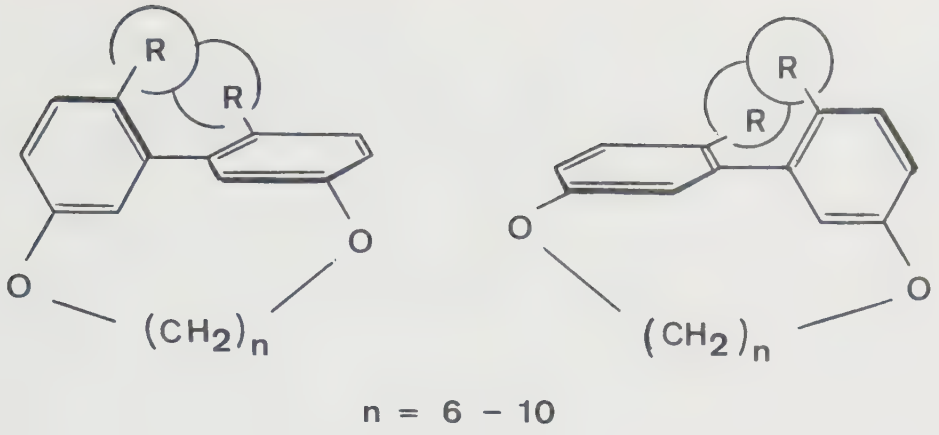
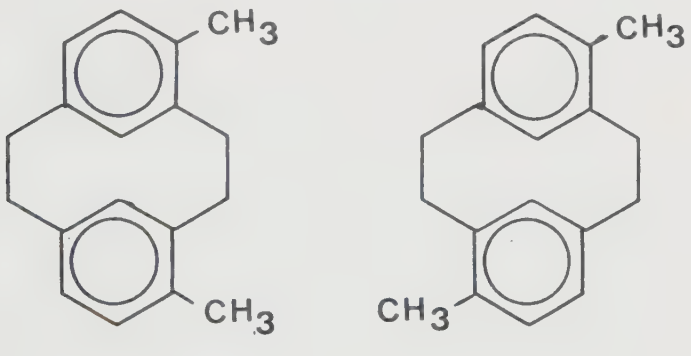


Abb. 9

Vor einiger Zeit gelang auch die Synthese von 4,14-Dimethyl-[2.2]metacyclophan sowie die Trennung in die optischen Isomeren (46). Unter anderem ist hier der teilweise stereoselektive Verlauf der Synthese interessant, der nur durch die ausserordentlich milden Reaktionsbedingungen erklärt werden kann. Entgegen den Erwartungen entsteht aus 2,4-Bis-chlormethyl-toluol nur sehr wenig meso-Verbindung. Zur Hauptsache werden die beiden enantiomeren, chiralen Formen gebildet.

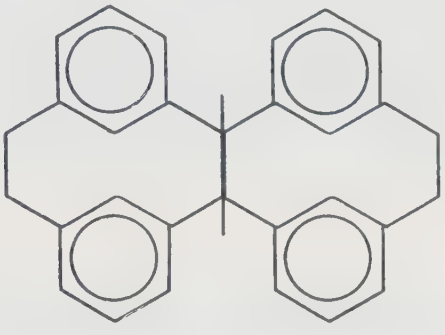


meso-Form chirale Form

Durch Komplexbildung mit (-)-α-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-aminooxi)-propionsäure konnten die beiden Spiegelbild-Isomeren getrennt werden. Sie zeigten beide ein mit jenem des Racemats identisches IR-Spektrum. Aehnliche Ergebnisse wurden mit der entsprechenden Dimethoxiverbindung erzielt.

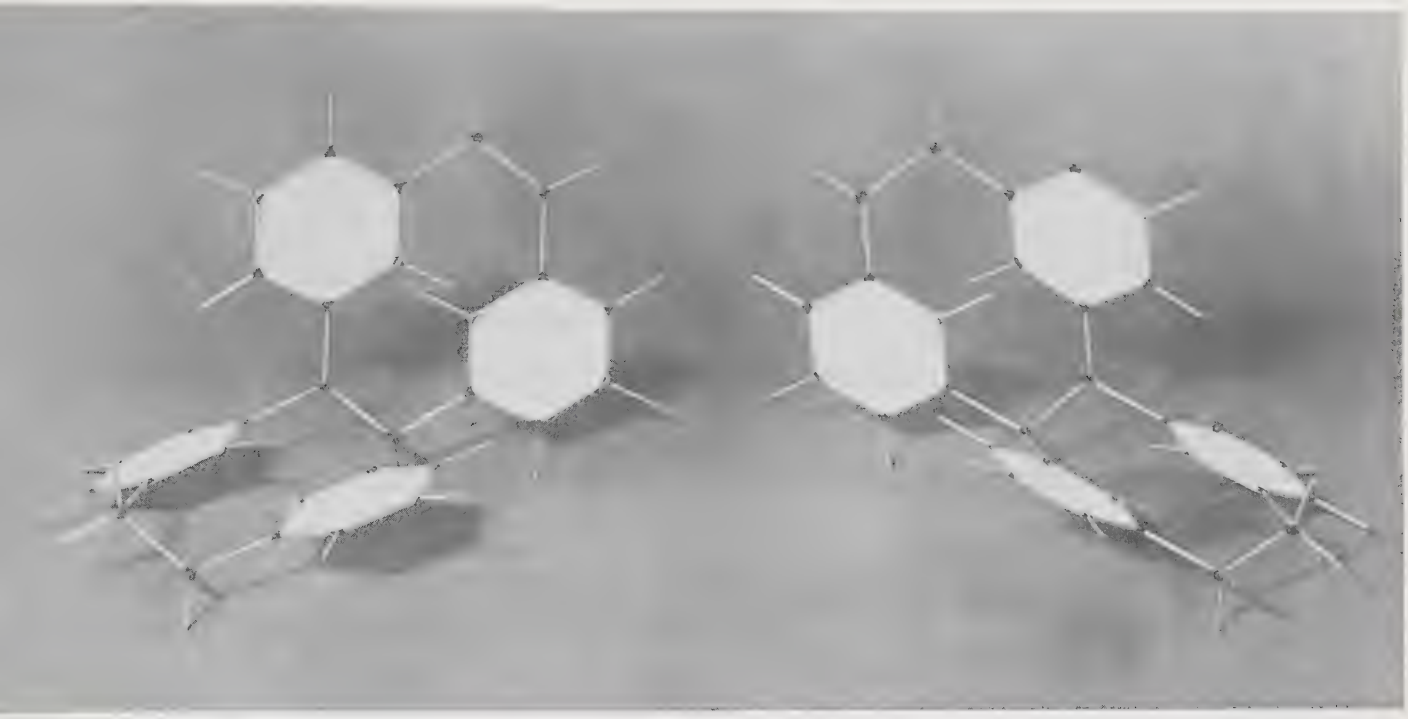
Auf die stereoselektive Synthese des axial-aequatorialen Isomeren von 1,2-Dimethyl[2.2]metacyclophan wurde bereits im Kapitel II 1.1.2.2 hingewiesen (47).

Das Hauptziel dieser Arbeit bildete die Synthese von 3:5, 7:9, 12:14, 16:18-Tetrabenzo-bicyclo[8.8.0]-octadeca-3,7,12,16-tetraen. Diese Verbindung - ein aus zwei [2.2]Metacyclophan-Einheiten mit einer gemeinsamen Brücke bestehendes System - müsste wegen der starren Konformation des Grundbausteines eine recht interessante Stereochemie besitzen. Je nach Stellung der

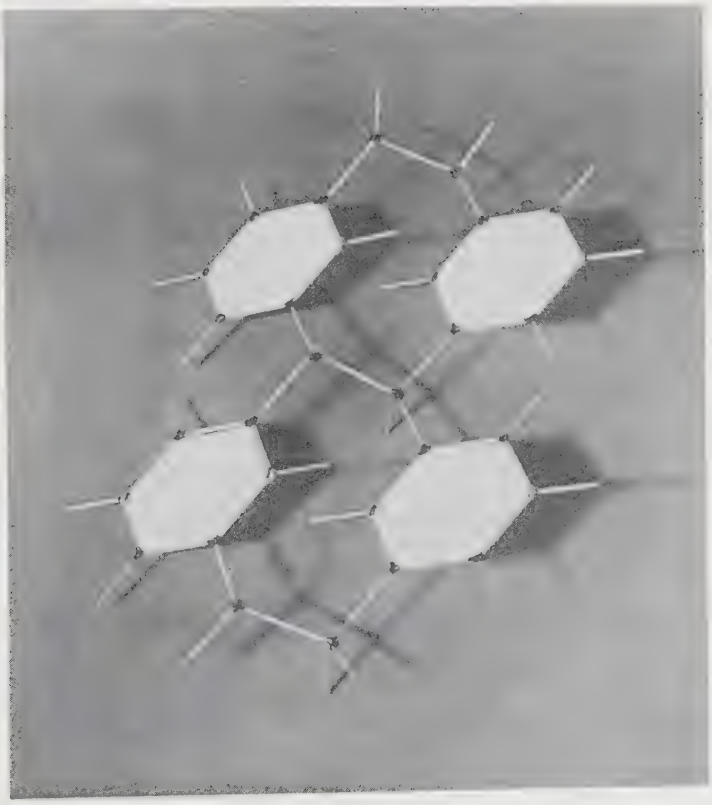


beiden Methin-Wasserstoffatome könnten drei verschiedene Isomere existieren: eine optisch inaktive Treppenform (axial-axial) und zwei zueinander spiegelbildliche, verwinkelte Formen (axial-aequatorial). Die Abbildung 10 auf Seite 28 zeigt die drei möglichen Formen dieses Systems.

Es war projektiert, dieses neuartige Metacyclophan über eine Wurtz-Reaktion mit einem tetrasubstituierten 1,1,2,2-Tetraphenyl-aethan darzustellen. Bestimmte Polyaryl-alkane zeigen nun aber bei der Einwirkung von Alkalimetallen interessante, wenig bekannte Aufspaltungsreaktionen. Diese für unseren Syntheseweg entscheidende Reaktionsweise wird darum im nächsten Kapitel kurz erläutert.



a)

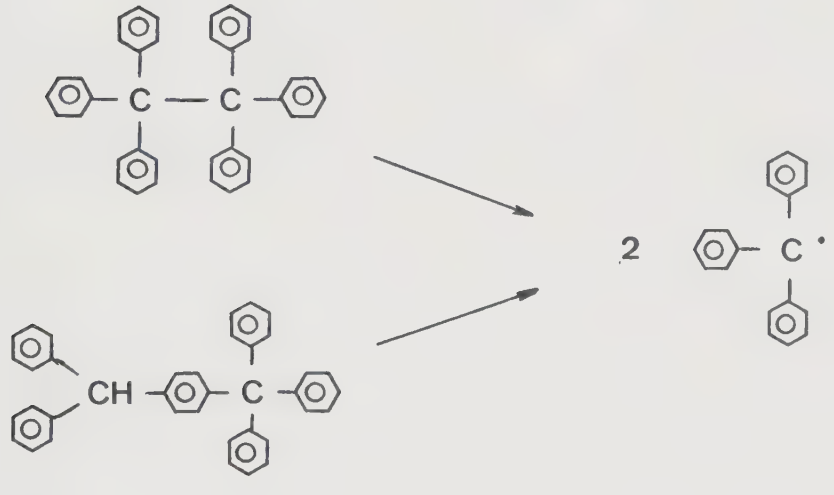


b)

Abb. 10: a) die beiden spiegelbildlichen Formen bei axial-aequatorialer Verknüpfung
b) die Treppenform bei diaxialer Verknüpfung

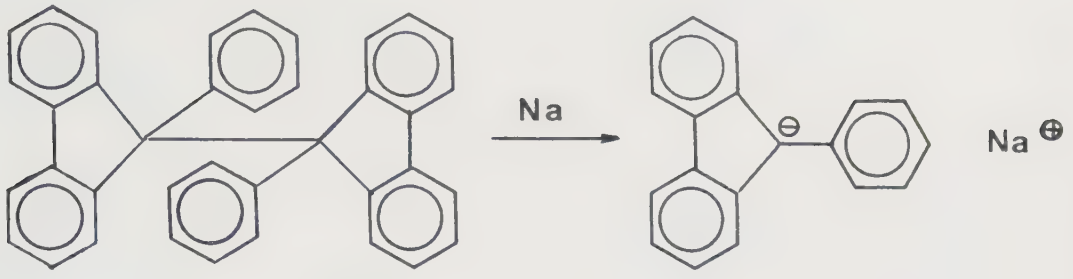
2. Reduktive Spaltung von C-C-σ-Bindungen (50)

Gewisse organische Moleküle besitzen die Eigenschaft, mit Alkalimetallen unter Spaltung einer C-C-Bindung zwei Moleküle Alkali-organischer Verbindung zu bilden (51). In einigen Fällen ist dies die Folge einer teilweisen Dissoziation in Radikale. Am bekanntesten ist wohl das Hexaphenylaethan (bzw. sein Isomeres), das bereits bei Zimmertemperatur merklich in Radikale dissoziiert. Die Dissoziation wird hier durch die Pitzer-Spannung (verursacht durch die Anhäufung von sechs Phenylresten auf engem Raum) und durch die relativ gute Stabilisierung der entstehenden Radikale begünstigt.



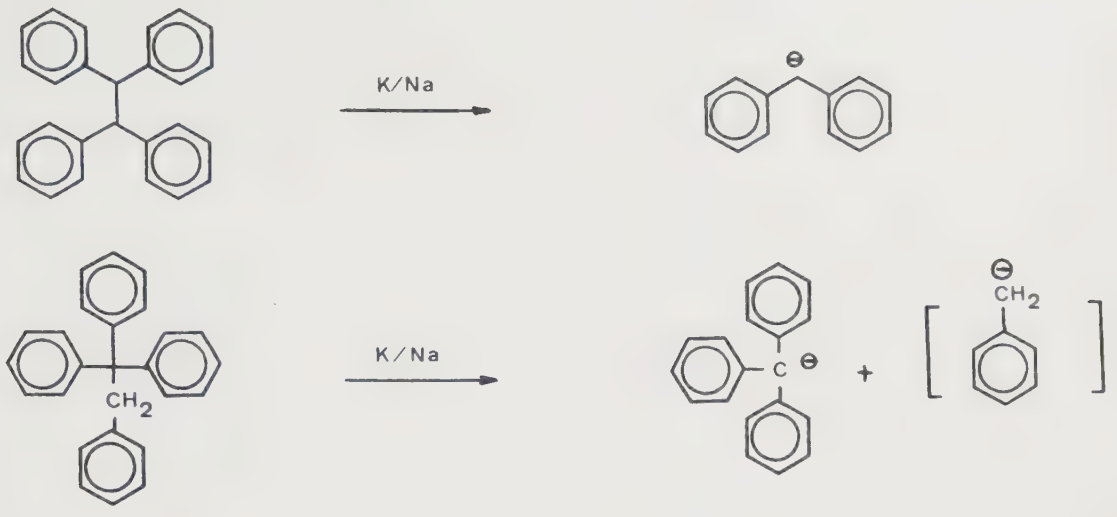
Aehnliches gilt auch für andere Hexaarylaethane. Diese Dissoziation in Radikale begünstigt zwar die Reaktion mit dem Alkalimetall, ist aber nicht notwendige Voraussetzung. So bildet z.B. 9,9'-Diphenyl-bifluorenyl-(9,9') unter den Reaktionsbedingungen, jedoch in Abwesenheit von Metall, keine Radikale oder höchstens in sehr geringem Ausmass (GOMBERG hat zeigen können, dass sich beim langsamen Eindunsten der Lösung an der Luft ein Peroxid bilden kann (52)). Trotzdem wird es in Aether von Natrium schon

bei Zimmertemperatur langsam gespalten (51).



Auch in Lösungen von Pentaphenylaethan lassen sich auf chemischem Wege geringe Gleichgewichtsmengen an Radikalen nachweisen. In Nitrobenzol z.B. nimmt es unter Bildung eines Peroxids Sauerstoff auf (51). Auch die Zersetzung beim Schmelzpunkt und einige weitere Erscheinungen deuten auf eine Radikaldissoziation, vor allem bei höherer Temperatur, hin. Die Verbindung nimmt denn auch in Aether Natrium (langsam) und Kalium (rasch) unter Bildung der entsprechenden metallorganischen Verbindung auf.

In den Lösungen von 1,1,2,2-Tetraphenylaethan hingegen lassen sich Radikale weder auf chemischem noch auf physikalischem Wege (auch nicht in Spuren) nachweisen. Dies zeigt sich auch daran, dass sich diese Verbindung sogar unter Normaldruck bei ca. 380° unzersetzt destillieren lässt (53). Trotzdem lässt sie sich mit Kalium-Natrium-Legierung in Aether glatt zu Diphenylmethylkalium spalten. Analog entsteht aus 1,1,1,2-Tetraphenylaethan Triphenylmethylkalium und Benzylkalium, das jedoch unter den Reaktionsbedingungen rasch weiterverändert wird (53, 54).

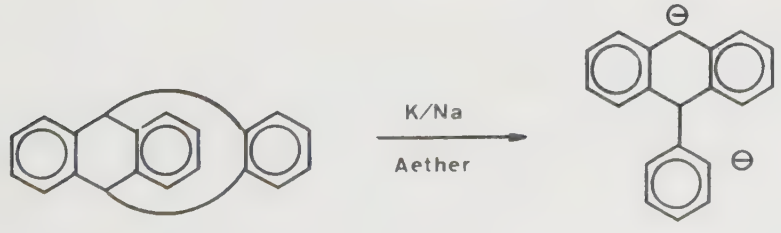


Offenbar kann das Metall selber aktiv die Spaltung bewirken. Es wird vermutet, dass die Elektronen zuerst von den ungesättigten Teilen des Moleküls aufgenommen werden, von wo aus sie die bereits geschwächten Bindungen spalten (50).

Aus diesen Beobachtungen lassen sich zwei Faktoren ableiten, die die Spaltbarkeit einer C-C-Bindung durch Alkalimetalle beeinflussen:

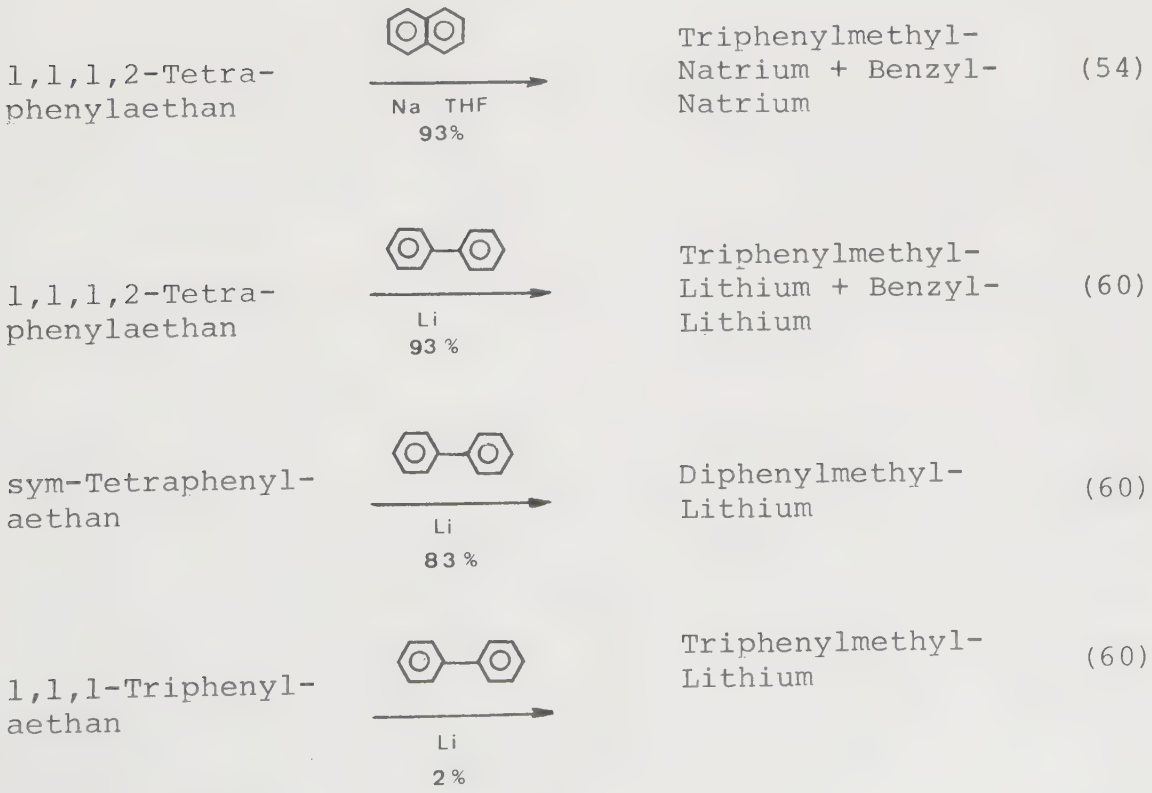
1. Spannungen im System
   a) Pitzerspannungen
   b) Baeyer-Spannungen
2. Stabilität der entstehenden Anionen

Beispiele zu 1.a) wurden zu Beginn dieses Kapitels angeführt (Hexaphenylaethan usw.). Unter 1.b) fallen die Spaltung von [2.2]Paracyclophan (27, 55, 56) und die Spaltung von Triptycen (57). (Zur Spaltung von [2.2]Paracyclophan vgl. auch die sog. "Benzhydrylregel" (58)).



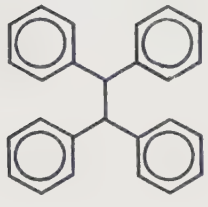
Die Stabilität der Anionen wächst mit der räumlichen Ausdehnung des Delokalisierungsbereiches, wobei "nebeneinandergeschaltete" Arylreste das Anion besser zu stabilisieren vermögen als "hintereinandergeschaltete (59).

Abschliessend sei noch erwähnt, dass "homogene Lösungen" von Alkalimetallen (als Additionsverbindungen mit Aromaten) Spaltungsreaktionen sehr viel energischer bewirken als Metallsuspensionen. Dies zeigt sich an den folgenden Beispielen:



1,1,1-Triphenylaethan zeigt z.B. mit Natrium in flüssigem Ammoniak (ebenfalls eine "homogene Lösung"), also unter recht energischen Bedingungen, überhaupt keine Reaktion (61).

Die Ergebnisse dieser Literaturrecherche veranlassten uns, das Verhalten von sym-Tetraphenylaethan unter den Bedingungen der MUELLER-ROESCHEISEN-Reaktion (62) zu prüfen. Mit Hilfe dieser Reaktion sollte der Ringschluss zum 3:5, 7:9, 12:14, 16:18-Tetrabenzo-bicyclo[8.8.0]octadeca-3,7,12,16-tetraen durchgeführt werden. Als Ausgangsmaterial sollte ein 1,1,2,2-Tetraphenylaethan-Derivat verwendet werden. Der Modellversuch zeigte, dass das unsubstituierte sym-Tetraphenylaethan unter diesen Bedingungen nicht aufgespalten wird.



$\xrightarrow{\text{Na/THF/-80}^{\circ}}$

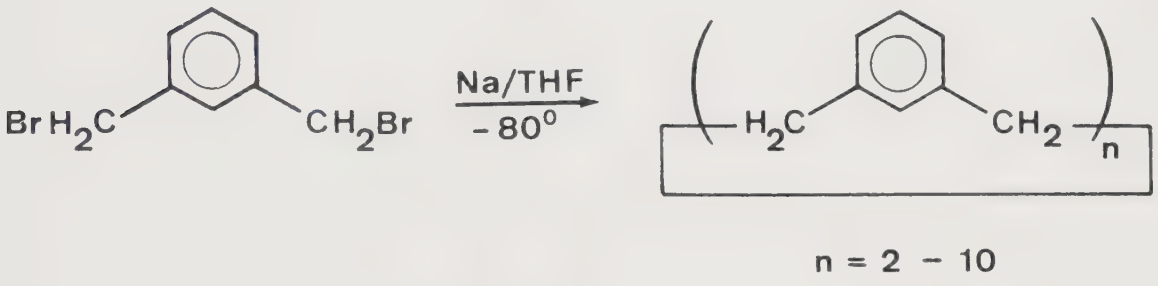
Tetraphenyl-aethylen

keine Reaktion

Die Ergebnisse sind im Kapitel II 3.1.1 eingehend diskutiert.

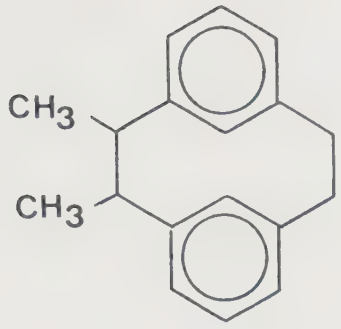
3. 3:5,7:9,12:14,16:18-Tetrabenzo-bicyclo[8.8.0]octadeca-3,7,12,16-tetraen

Die intensive Bearbeitung überbrückter Aromaten in neuerer Zeit hat unsere Kenntnisse über diese Körperklasse sehr stark erweitert. Beispielsweise hat die Reindarstellung sämtlicher Glieder einer homologen Reihe von [2^n]Metacyclophanen (für n = 2 bis n = 10) zu wertvollen Informationen über die Abhängigkeit physikalischer und chemischer Eigenschaften von der Ringgrösse geführt (48, 64).

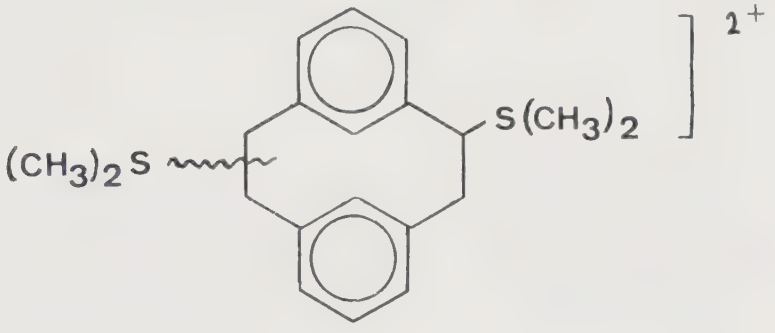


n = 2 - 10

Ein erhöhtes Interesse besitzen seit längerer Zeit auch die substituierten [2.2]Metacyclophane. So ist z.B. das stereochemisch ausserordentlich interessante 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan aufgebaut worden (8) (weitere Beispiele finden sich im Kapitel II 1.1). Ausser verschiedenen im Kern substituierten Verbindungen sind auch einige heterocyclische Metacyclophane bekannt, welche entweder in der Brücke oder im überbrückten Kern ein oder mehrere Heteroatome enthalten. Man kennt aber bis heute nur sehr wenige [2.2]Metacyclophane, die Substituenten in der Seitenkette tragen. Dazu gehören 1,2-Dimethyl[2.2]-metacyclophan (47):

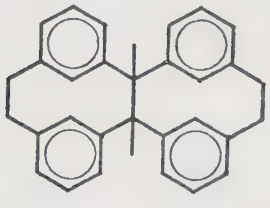


und das erst kürzlich synthetisierte 1,9-Bis(dimethylsulfonium)[2.2]metacyclophan (9), welches als Zwischenprodukt bei der Synthese von [2.2]Metacyclophan-1,9-dien auftrat.

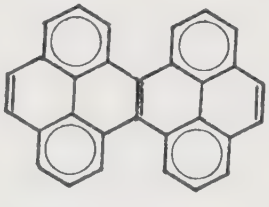


Sind die Substituenten an einer geeigneten Stelle des Moleküls angebracht, wie zum Beispiel in 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan, so können sie die Verbiegung des Benzolringes noch verstärken. Einen ähnlichen Effekt bewirkt auch die Einführung von Doppelbindungen in die Brücken von [2.2]Metacyclophan. Eine weitere Verbiegung des π-Systems muss notwendigerweise auch eine weitere Veränderung der physikalischen (insbesondere der spektroskopischen) und der chemischen Eigenschaften des Systems mit sich bringen. In den beiden genannten Fällen werden die Eigenschaften des Grundsystems ([2.2]Metacyclophan) nicht nur durch die zusätzliche Verbiegung verändert, es kommt noch ein schwer definierbarer Einfluss durch die Substituenten oder die Doppelbindungen hinzu. Vorteilhaft wäre die Kenntnis eines Systems, in welchem der Einfluss der Deformation des π-Systems

auf die Eigenschaften möglichst unabhängig von Substituenteneffekten und anderen Faktoren untersucht werden könnte. Das eigentliche Ziel derartiger Untersuchungen ist es, eine Grenze für die Verbiegung eines Benzolringes zu finden, bei welcher der aromatische Ring aufhört, die typisch aromatischen Eigenschaften (z.B. Ringstromeffekt im NMR-Spektrum) zu zeigen. Eine Verbindung, die, wie später gezeigt werden wird, stärker gespannt sein muss als [2.2]Metacyclophan, ist die Titelverbindung. In Anlehnung an eine von CLAR (65) synthetisierte Verbindung, die von ihm als "Pyreno-pyren" bezeichnet wird und aus unserer Verbindung durch Dehydrierung entstanden gedacht werden kann, werden wir in dieser Arbeit das neue System der Einfachheit halber "Metacyclophano-metacyclophan" nennen.



Metacyclophano-
metacyclophan



Pyreno-pyren
(Tetrabenzo-tetracen)

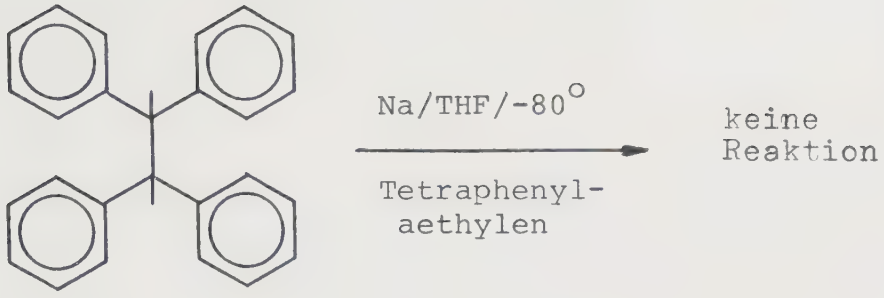
Auf die interessante Stereochemie dieser Verbindung wurde bereits im Kapitel II 1.2 hingewiesen.

3.1 Vorversuche

Seit langem schon sind Reaktionen von Polyarylaethanen mit Alkalimetallen bekannt (51), bei welchen die Aethanbindung aufgespalten wird. Unter Aufnahme von zwei Atomen Alkalimetall bilden sich zwei Moleküle metallorganischer Verbindung (vgl. Kapitel II 2). Da insbesondere "homogene Lösungen" von Alkalimetallen sehr kräftig spaltend wirken (60), war zu befürchten, dass diese Nebenreaktion bei der Synthese von Metacyclophano-metacyclophan störend in Erscheinung treten würde. Da aber anderseits die Temperatur in der kritischen Stufe (Wurtz-Reaktion nach MUELLER und ROESCHEISEN) sehr tief gehalten wird (-80°C), bestand eine gewisse Hoffnung, dass diese Nebenreaktion nicht oder nur in geringem Masse vor sich geht. Die Wurtz-Reaktion läuft bekanntlich auch bei diesen sehr tiefen Temperaturen mit genügender Geschwindigkeit ab.

3.1.1 Verhalten von sym-Tetraphenylaethan unter den Bedingungen der MUELLER-ROESCHEISEN-Reaktion

In einem Modellversuch sollte ermittelt werden, ob sym-Tetraphenylaethan unter den angewandten Versuchsbedingungen gespalten wird oder nicht. Es zeigte sich, dass im Reaktionsgemisch keine Spur von Diphenylmethan enthalten war. Säulenchromatographisch konnten aus dem Rohprodukt ausschliesslich Tetraphenylaethylen und Tetraphenylaethan isoliert werden. Die sehr geringe Menge an öligem Material, die mit der Front des Lösungsmittels eluiert wurde, erwies sich bei genauerer Prüfung (massenspektroskopisch) als fetthaltige Verunreinigung. Eine Substanz mit der Masse 168 (Diphenylmethan) war darin überhaupt nicht enthalten. Man darf also annehmen, dass sich sym-Tetraphenylaethan gegenüber Di-Natrium-Tetraphenylaethan, mindestens bei tiefer Temperatur, inert verhält.



3.1.2 Verhalten von [2.2]Paracyclophan unter den Bedingungen der MUELLER-ROSCHEISEN-Reaktion

Ein ähnlicher Versuch wurde mit [2.2]Paracyclophan durchgeführt. Wie in Kapitel II 2. gezeigt wurde, können Spannungen eine Aufspaltung mit Alkalimetall erleichtern. Zwar ist im vorliegenden Fall die Stabilisierung der entstehenden Anionen schlecht, da pro Anion nur ein einziger Phenylrest zur Verfügung steht (58). Die Spannungen in der Brücke reichen jedoch aus, um in flüssigem Ammoniak eine Spaltung zu ermöglichen (55, 56, 27, 58). Unter den angewandten Versuchsbedingungen konnte jedoch keine Aufspaltung beobachtet werden.

Aus dem Reaktionsgemisch wurden immerhin neben viel unverändertem [2.2]Paracyclophan zwei Produkte isoliert, welche, wie die Massenspektren zeigen, zwei, bzw. vier Wasserstoffatome aufgenommen haben mussten. Während sich die Verbindung mit der Masse 212 im NMR-Spektrum als Gemisch erwies (welches mit Sicherheit Tetrahydro[2.2]paracyclophan enthielt), war die Substanz mit der Masse 210 reines Dihydro[2.2]paracyclophan. Die folgende Tabelle

enthält die massenspektrometrischen Daten dieser Verbindung. Abbildung 11 zeigt das NMR-Spektrum, welches mit jenem der von REINER (66) erhaltenen Verbindung in allen Teilen identisch ist.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
210	100	Molekülion
195	27	M - CH_3
181	22	M - C_2H_5
167	19	M - C_2H_4 - CH_3
104	~ 100	$CH_2C_6H_4CH_2^+$

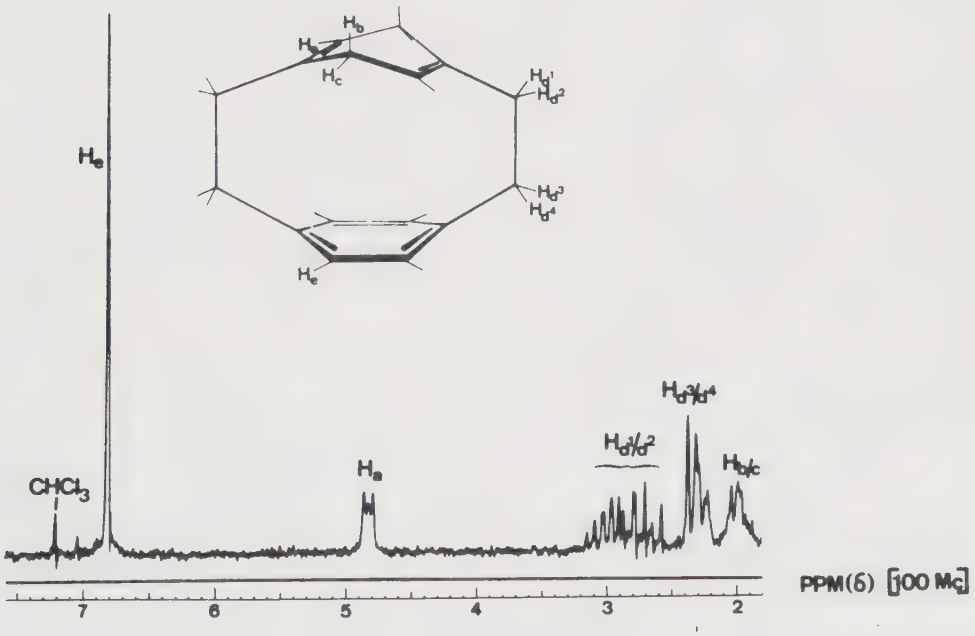
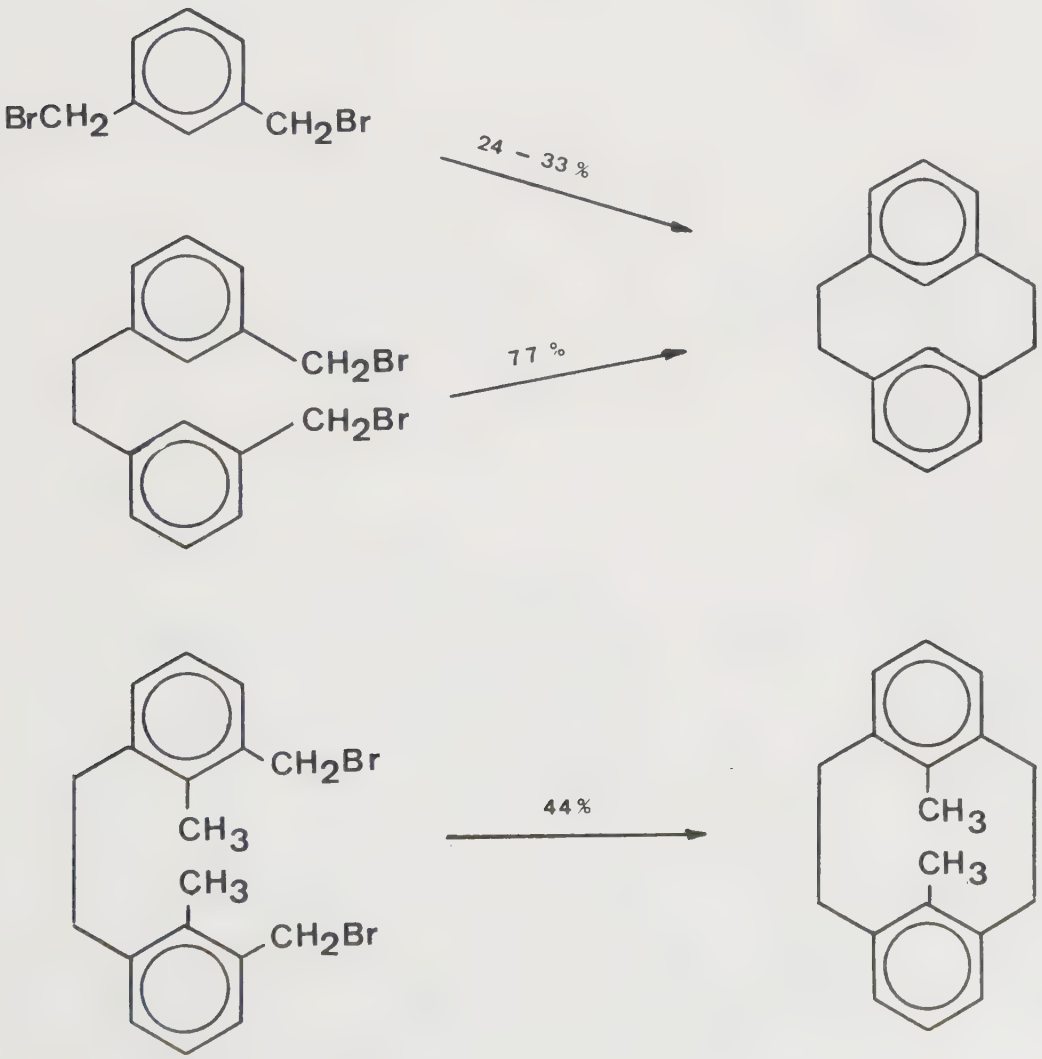


Abb. 11

NMR-Spektrum von Dihydro[2.2]-paracyclophan in $CDCl_3$

3.2 Syntheseversuch über eine Wurtz-Reaktion

Obschon die Wurtz-Reaktion lange Zeit nicht gerade als typische Cyclisierungsreaktion bekannt war, hat sie doch weite Anwendung gefunden in der Synthese von Cyclophanen und ganz besonders von gespannten Cyclophanen. In der Variante nach MUELLER und ROESCHEISEN (62) zum Beispiel liefert sie aus m-Xylylen-dibromid [2.2]Metacyclophan in 24-33-prozentiger Ausbeute. Wenn als Ausgangsmaterial m,m'-Bis-brommethyl-bibenzyl verwendet wird (8) steigt die Ausbeute sogar auf 77 %. 8,16-Dimethyl[2.2]Metacyclophan entsteht aus dem entsprechend substituierten Bibenzyl in 44 % Ausbeute (8).



Allerdings beschränkt sich die Anwendbarkeit dieser Reaktion auf jene Fälle, in denen das reagierende Halogenatom in Benzylstellung steht.

Diese Tatsachen liessen einen entsprechenden Syntheseversuch für Metacyclophano-metacyclophan aussichtsreich erscheinen. Aus 3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenylaethan müsste nach diesen Erfahrungen die neue Verbindung in relativ grossen Ausbeuten entstehen, wenn während der Reaktion das Verdünnungsprinzip beachtet wird. Das folgende Schema zeigt den Verlauf der Synthese.

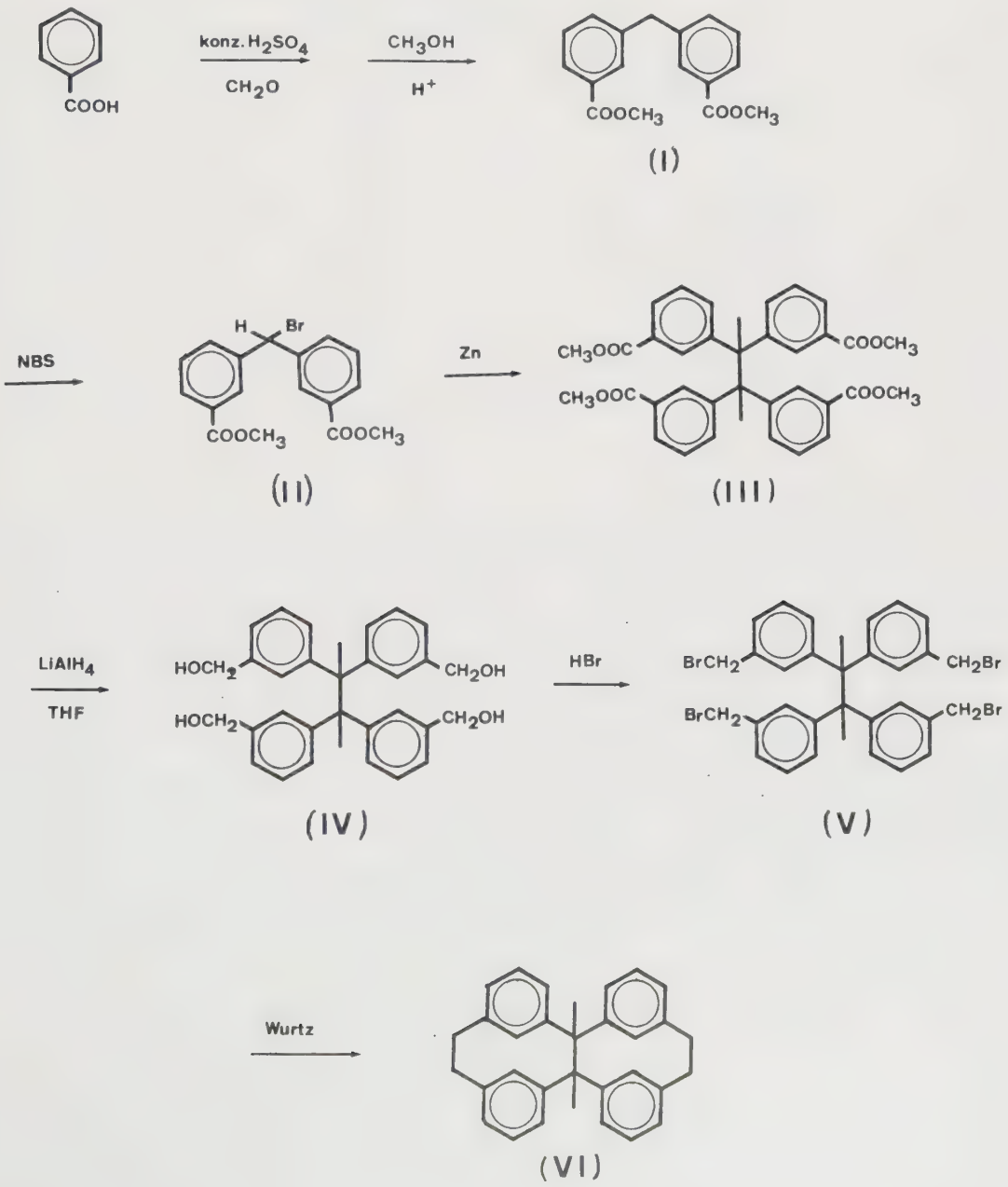


Abb. 12

3.2.1 Beschreibung der Zwischen- und Nebenprodukte

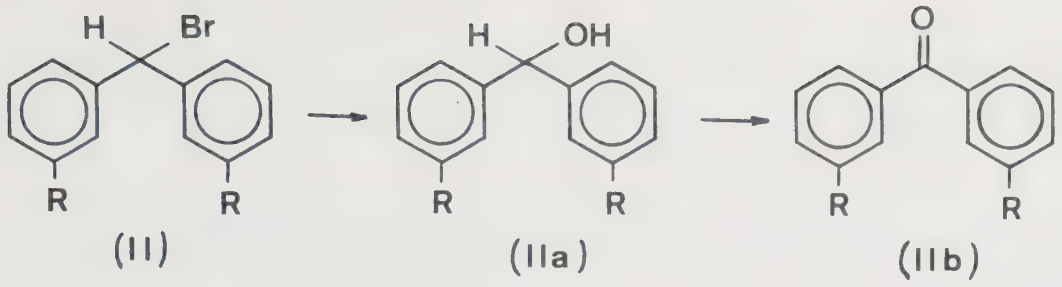
3.2.1.1 Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (I)

Die durch Kondensation von Benzoesäure mit Formaldehyd dargestellte Verbindung zeigte einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als in der Literatur angegeben (67), doch entspricht die Analyse genau den berechneten Werten. Das Massenspektrum steht mit der Struktur in vollem Einklang, wie die folgende Tabelle zeigt.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
284	88	Molekülion
253	100	M - OCH_3
252	45	M - $HOCH_3$
225	45	M - $COOCH_3$
224	47	252 - CO (MI 199)
165	89	$C_{13}H_9^+$

3.2.1.2 Bis-(3-carbomethoxi-phenyl)-brom-methan (II)

Mit Hilfe von NBS (68) wurde in der Benzhydrylstellung von (I) Brom eingeführt. Versuche, die erhaltene Verbindung zu reinigen und zu kristallisieren, schlugen fehl. Es scheint, dass das Brom in dieser Stellung ausserordentlich leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, und dass ausserdem das entstehende Benzhydrol durch Luftsauerstoff leicht zum Benzophenon oxidiert wird. (Vgl. dazu die ausserordentlich rasche Hydrolyse von Diphenyl-chlormethan durch atmosphärische Feuchtigkeit (69)).



R = $COOCH_3$

Beide Produkte (IIa und IIb) konnten kristallin erhalten werden.

3.2.1.3 Benzphenon-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (IIb)

Beim Versuch, Bis-(3-carbomethoxi-phenyl)-brommethan (II) aus Wasser-Alkohol zu kristallisieren, wurde anstelle der erwarteten Verbindung das entsprechend substituierte Benzophenon isoliert, wie das Massenspektrum zeigt.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
298	100	Molekülion
283	24	M - CH_3
267	97	M - OCH_3
239	29	267 - CO (MI 214)
224	9	283 - $COOCH_3$
263	?	$CH_3COOC_6H_4CO^+$
135	81	163 - CO (MI 112)
76	64	Benzyn-Kation

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist das Produkt nicht ganz rein, sondern enthält noch etwas Brom (vgl. Kap. III 2.2).

3.2.1.4 Benzhydrol-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (IIa)

Auch säulenchromatographisch konnte das Benzhydrylbromid (II) nicht rein erhalten werden. Keine der Fraktionen (vgl. exp. Teil) enthielt bromhaltige Produkte. Eine Fraktion mit demselben Schmelzpunkt wie das oben beschriebene Benzophenon wurde nicht mehr weiter untersucht. Die Fraktion 10 hingegen zeigte nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 138-138,5°. Das Massenspektrum ergab eine Masse von 300. Die Fragmentierung, welche nachfolgend aufgeführt wird, kann recht gut mit der Struktur von Benzhydrol-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester vereinbart werden.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
300	32	Molekülion
299	23	M - H
285	8	M - CH_3
283	12	M - OH
269	29	M - OCH_3
241	11	M - $COOCH_3$
240	17	299 - $COOCH_3$
165	24	→ S. 45
163	45	
137	100	$C_8H_9O_2$
105	49	C_6H_5CO
77	34	C_6H_5

In der Hochauflösung zeigte sich, dass die Linien bei 165 und 163 in Wirklichkeit Dublette waren. Ihnen konnten die Bruttoformeln $C_{13}H_9$ und $C_9H_9O_3$ (165) bzw. $C_{13}H_7$ und $C_9H_7O_3$ (163) zugeordnet werden. Auch die Linie bei 137, sowie die Bruttoformel des Molekülions konnten durch Hochauflösung bestätigt werden.

Wie Abbildung 13 zeigt, bestätigt auch das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) die Struktur der Verbindung. Die Absorption des Hydroxyl-Protons (H_f) ist nicht sichtbar, wahrscheinlich infolge intermolekularen Austausches.

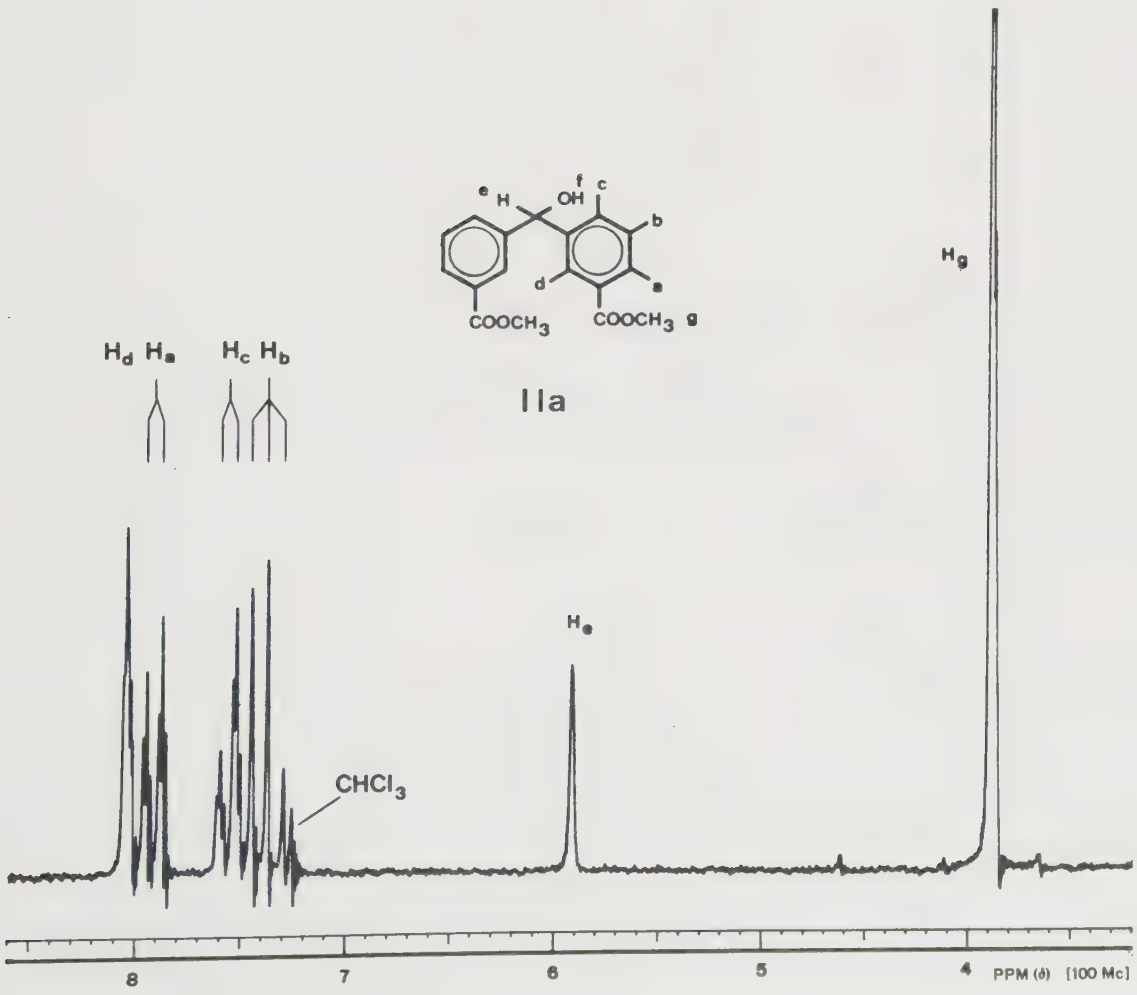


Abb. 13

NMR-Spektrum von (IIa) in $CDCl_3$

Charakteristische Banden im IR-Spektrum dieser Verbindung finden sich bei 1730 cm^{-1} (Ester), 3630 cm^{-1} (Valenzschwingung für freies OH) und 1595/1605 cm^{-1} (Benzolring mit einer weiteren Konjugation).

3.2.1.5 1,1,2,2-Tetrakis-(3'-carbomethoxi-phenyl)-aethan (III)

Da das Benzhydrylbromid (II) nicht in reiner Form erhalten werden konnte, wurde es in der nächsten Reaktionsstufe als Rohprodukt eingesetzt. Dabei ist es äusserst wichtig, dass das CCl_4 quantitativ entfernt wird. In der Wurtz-ähnlichen Umsetzung können sonst störende Nebenreaktionen auftreten, welche die Ausbeuten ausserordentlich stark herabsetzen. Tetrachlorkohlenstoff wurde meistens im heissen Wasserbad über Nacht am Wasserstrahlvakuum entfernt. Mit einem Ueberschuss an grobkörnigem Zink in wasserfreiem Essigester erfolgte dann die Verknüpfung von je zwei Molekülen (II) zum analog substituierten Tetraphenylaethan (70).

Die massenspektrometrischen Daten von (III) sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
564	13	M - 2H
535	89	M - OCH_3
504	1,5	M - $2OCH_3$
473	2,3	M - $3OCH_3$
283	100	halbes Molekülion
251	39	283 - H - OCH_3
224	16	283 - $COOCH_3$
223	16	283 - H - $COOCH_3$
165	46	$C_{13}H_9^+$

Das NMR-Spektrum (vgl. Abb. 14) zeigt ein ähnliches Aufspaltungsmuster im Bereiche der aromatischen Protonen wie (IIa). Es steht mit der vermuteten Struktur von (III) in vollem Einklang.

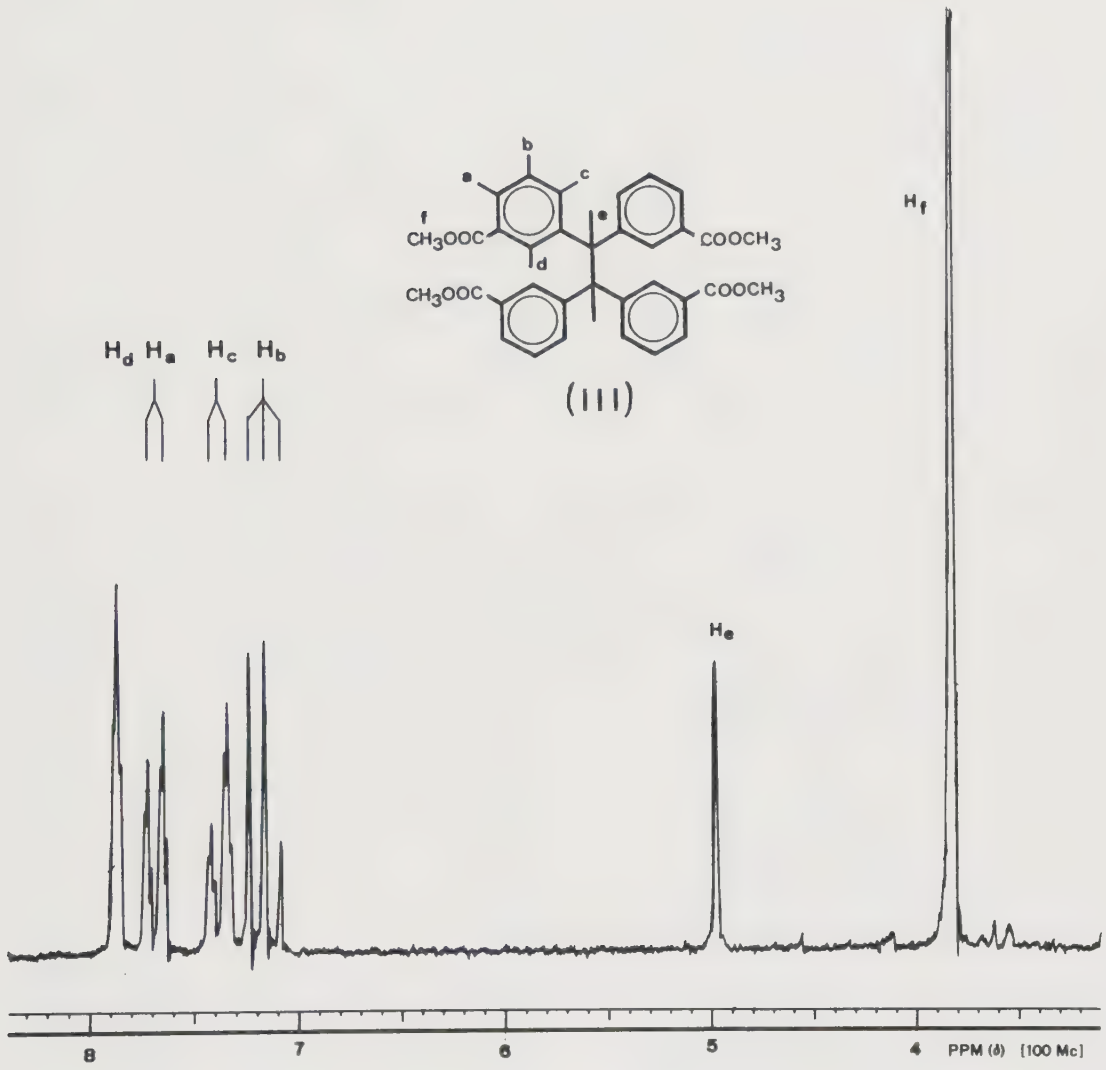


Abb. 14

NMR-Spektrum von (III) in $CDCl_3$

Das Infrarot-Spektrum zeigt bei 1730 cm^{-1} eine intensive Esterbande, anhand derer man den Verlauf der Reduktion in der folgenden Stufe bequem verfolgen kann. Ausserdem treten die für Benzolringe typischen Banden bei 1595 und 1605 cm^{-1} auf.

3.2.1.6 1,1,2,2-Tetrakis-(3'-hydroximethyl-phenyl)-aethan (IV)

Durch Reduktion des Tetracarbonsäure-tetramethylesters mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran konnte die entsprechende Hydroximethylverbindung erhalten werden. Die vollständige Reduktion geht aus dem Infrarotspektrum hervor: Die Esterbande bei 1730 cm^{-1} ist verschwunden, dafür treten jetzt bei 3580 cm^{-1} eine schmale, schwache und bei 3350 cm^{-1} eine breite, etwas stärkere Bande auf, welche den freien -OH (Valenzschwingung) bzw. den assoziierten -OH zugeordnet werden können.

Das Massenspektrum zeigt, ähnlich wie die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Verbindung, nur einen sehr schwachen Molekel-Ionen-Peak. Erst bei kleineren Fragmenten nimmt die Peakhöhe zu, wie die folgende Tabelle zeigt:

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
454	0,4	Molekülion
453	0,4	M - H
452	0,6	M - 2H
435	0,4	453 - H_2O
433	0,6	452 - H - H_2O
418	2,9	454 - $2H_2O$
417	6,7	418 - H
405	2,4	433 - H_2O
387	2,8	418 - CH_2OH
327	32	418 - C_7H_7
227	100	halbes Molekül-Ion
209	77	227 - H_2O (MI 192,5)
179	~ 100	209 - CH_2O
178	~ 100	209 - CH_2OH
167	70	$C_{13}H_{11}^+$
165	98	$C_{13}H_9^+$

Das NMR-Spektrum der Verbindung (Abb. 15) bestätigt die vermutete Struktur.

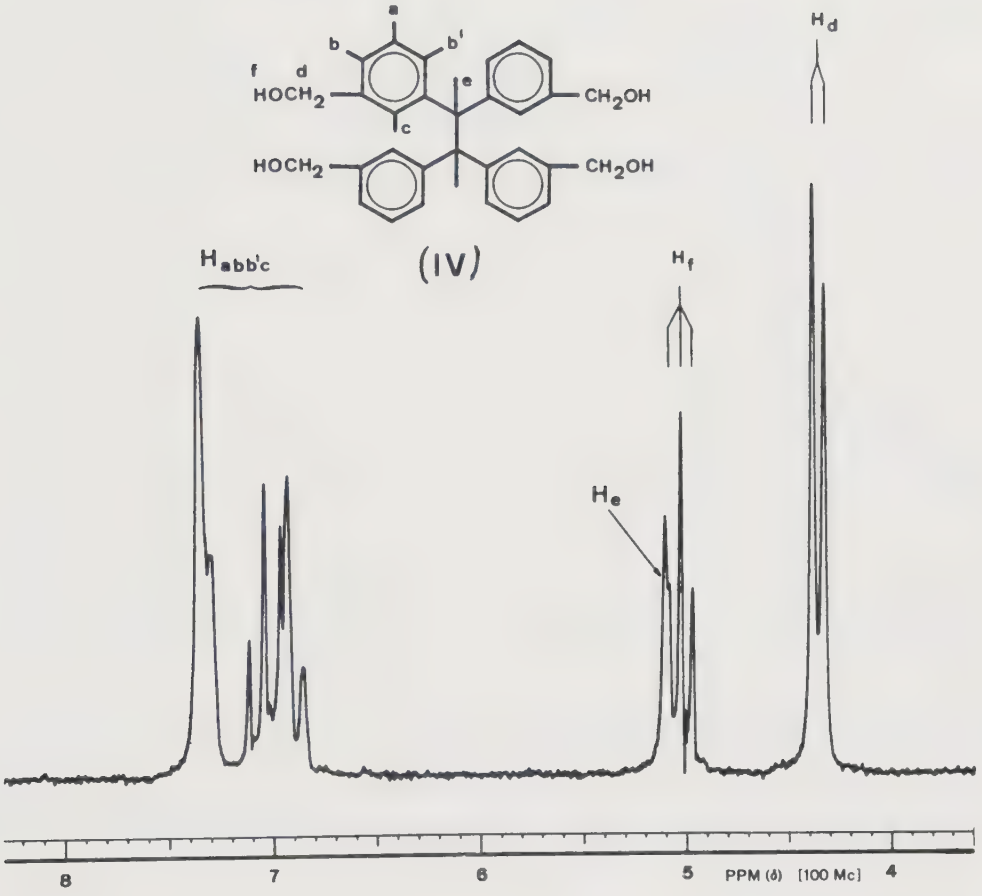


Abb. 15

NMR-Spektrum von (IV) in DMSO

3.2.1.7 3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenylaethan (V)

Durch Umsetzung mit HBr in Eisessig (8) wurden vier Bromatome in die Tetrakis-hydroximethyl-Verbindung (IV) eingeführt. Diese Stufe lieferte vorerst sehr schlechte Ausbeuten. Es konnte jedoch ein Verfahren gefunden werden, welches eine genügende Menge des

für die Wurtz-Reaktion benötigten, reinen Materials ergab.

Auch für diese Verbindung zeigt das Massenspektrum bei höheren Massen nur Spitzen mit geringer Intensität. Das Molekülion ist kaum sichtbar.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
702	0,4	Molekülion
623	33	M - Br
545	12	M - 2Br
543	5	M - 2HBr
531	2	M - HBr - C_7H_7
351	100	halbes Molekülion
272	22	351 - Br (MI 210,5)
193	~ 100	351 - 2Br
178	98	193 - CH_3 (MI 164,5)

Abbildung 16 (S. 51) zeigt das NMR-Spektrum dieser Verbindung.

3.2.2 Wurtz-Reaktion mit 3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenylaethan

Die Wurtz-Reaktion wurde nach der Variante von MUELLER und ROESCHEISEN (62) durchgeführt. Die Auftrennung des Rohproduktes an Alox mit n-Hexan/Essigestergemischen ergab verschiedene Fraktionen (vgl. Kapitel III 2.3),welche dünnschichtchromatographisch und massenspektrometrisch untersucht

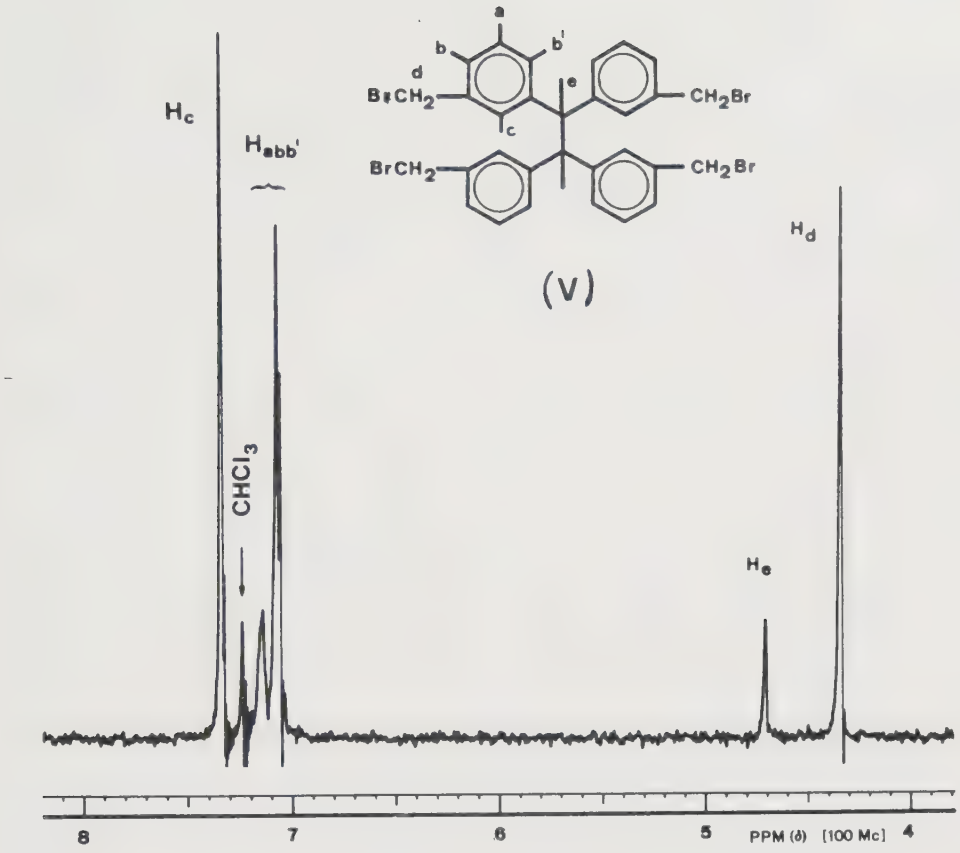


Abb. 16
NMR-Spektrum von (V) in $CDCl_3$

wurden. Trotz aufwendiger Versuche (Säulen- und Dickschichtchromatographie) konnte Metacyclophano-metacyclophan (Masse 386) in keiner der Fraktionen auch nur in Spuren nachgewiesen werden. Schon bei einem früheren Versuch hatten wir ähnliche Ergebnisse erhalten.

3.2.3 Isolierung von [1.2.1.2]Metacyclophan (IX)

Die Fraktion 2 der in Kapitel III 2.3 beschriebenen Säule erwies sich als ein Gemisch von Tetraphenylaethan und einer Verbindung mit der Masse 386 (Massenspektrum). Die Annahme, dass es

sich dabei um m,m'-Ditolyl-[2.2]metacyclophan handeln könnte, bestätigte sich nicht. Das Massenspektrum des auf dickschicht-chromatographischem Weg rein dargestellten Produktes (Säulen-chromatographie führte in diesem Falle trotz mehrerer Versuche nicht zum Ziel) wies eher auf eine Struktur hin, wie sie in [1.2.1.2]Metacyclophan, einer bisher noch unbekannten Verbindung, vorliegt. Diese Vermutung wurde auch durch das NMR-Spektrum bestätigt. Die Spektren dieses neuen Systems werden im Zusammenhang mit dem chemischen Strukturbeweis in Kapitel II 3.3.2 ausführlich diskutiert.

Dieses Ergebnis bedeutet, dass Metacyclophano-metacyclophan über eine Wurtz-Reaktion nicht dargestellt werden kann. Obschon sym-Tetraphenylaethan unter denselben Bedingungen nicht reagiert, wurde in unserem Falle die Aethanbindung gespalten. Es lässt sich nicht entscheiden, ob einseitiger Ringschluss zur Aufspaltung schon genügt, oder ob die Wurtz-Reaktion beidseitig erfolgen muss, damit die zum Aufsprengen der Aethanbindung nötige Spannung gross genug wird. Die Abbildung 17 zeigt den mutmasslichen Verlauf dieser Ausweichreaktion.

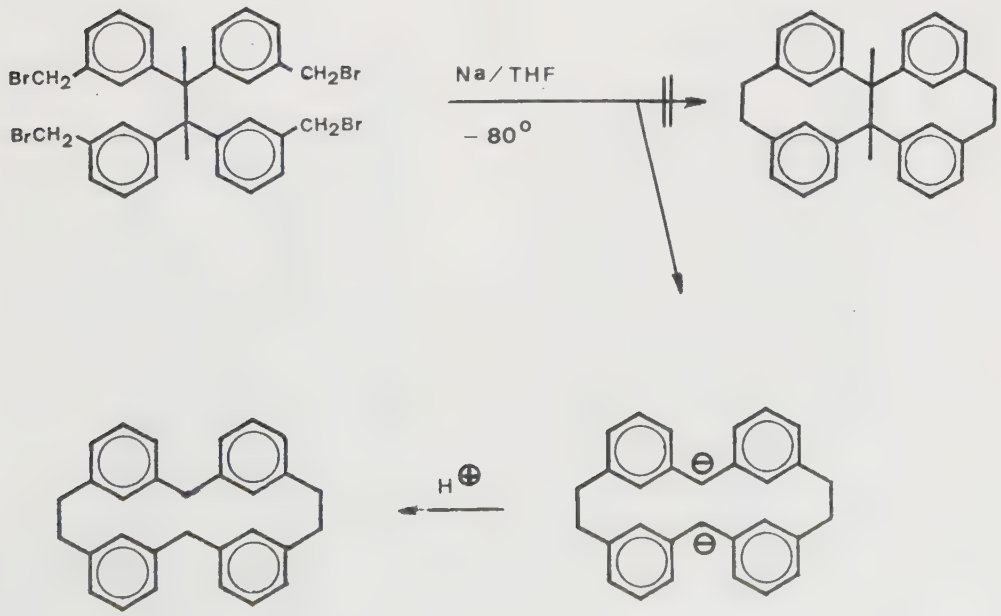
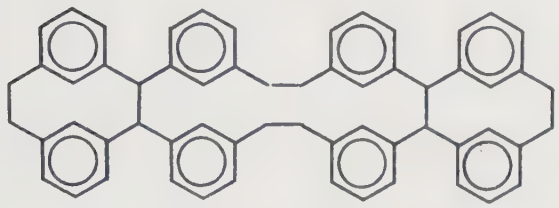


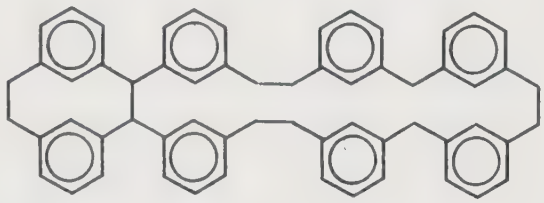
Abb. 17

3.2.4 Isolierung von dimeren Produkten

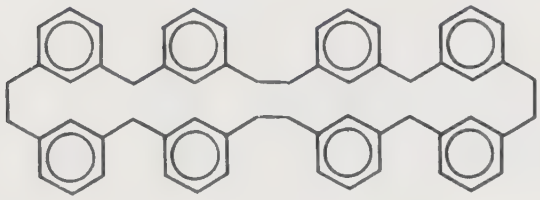
In allen übrigen Fraktionen fanden wir massenspektrometrisch neben einigen, wahrscheinlich Sauerstoff-haltigen anderen Produkten, die Masse 772 des Dimeren, sowie 774 und 776. Abbildung 18 zeigt Strukturvorschläge für Verbindungen mit den erwähnten Massenzahlen.



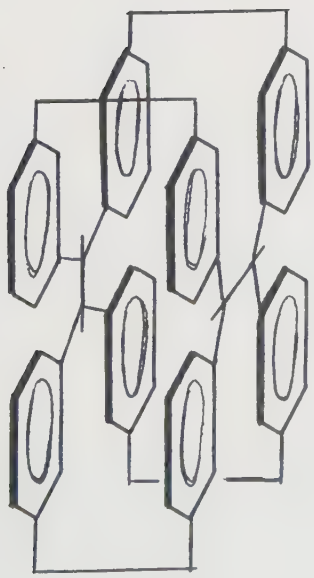
772 (VIa)



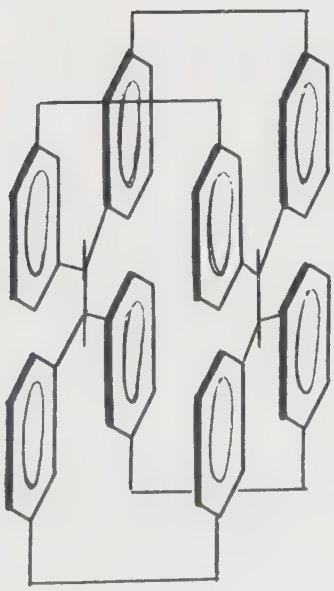
774 (VIb)



776 (VIc)



772 (VId)



772 (VIe)

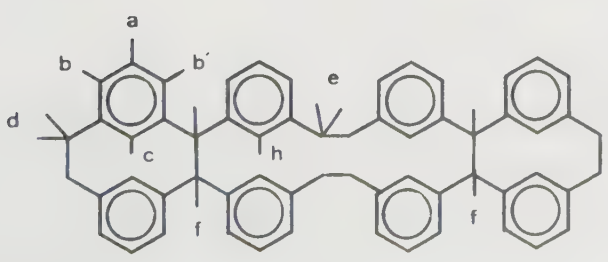
Abb. 18

Es sei hier mit Nachdruck betont, dass keine der aufgeführten Verbindungen in spektroskopisch reiner Form isoliert werden konnte. Fraktion 8 der in Kapitel III 2.3 beschriebenen Säule ergab ein NMR-Spektrum, welches auf das Vorliegen eines Gemisches einiger der vorgeschlagenen Strukturen hindeutet. Die Lage der - nicht sehr scharfen - Signale (in $CDCl_3$) sowie die ihnen zugeordneten Protonen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der rechten Kolonne sind die Resonanzen entsprechender Protonen in Vergleichssystemen angegeben.

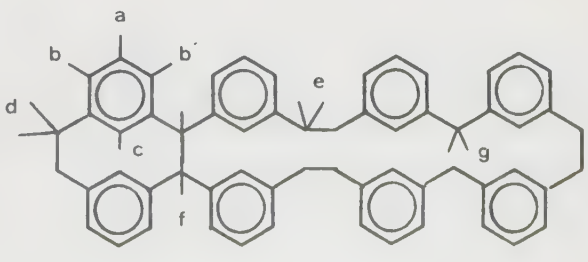
ppm (δ) 100 MHz	Zuordnung	Lage des Signals des entsprechenden Protons in:
2,12* 3,17*	H_d	[2.2]Metacyclophan: H_d bei δ 2,05/3,05 ppm
2,83	H_e	[2^4]Metacyclophan: H_d bei δ 2,73 ppm
4,05 4,57	H_c/H_f	[2.2]Metacyclophan: H_c bei δ 4,25 ppm sym-Tetraphenylaethan: H_{Methin} bei δ 4,73 ppm
3,95 (?)	H_g (schwach)	[1.2.1.2]Metacyclophan: $H_{Methylen}$ bei δ 3,71 ppm
6,55	H_h	[2^4]Metacyclophan: innere $H_{aromatisch}$ bei δ 6,51 ppm

*) Schwerpunkt der Multiplette

Die aromatischen Protonen H_a, H_b und $H_{b'}$ erscheinen als schlecht aufgelöstes Multiplett zwischen δ 6,7 und 7,2 ppm.



(VIa)



(VIb)

Es scheint, dass der erste Ringschluss recht gut verläuft (Weg α, Abb. 19). Für den nachfolgenden Reaktionsschritt gibt es zwei Möglichkeiten: intramolekulare Wurtz-Reaktion (Weg β, mit nachfolgender Aufspaltung der CC-σ-Bindung) oder intermolekulare Wurtz-Reaktion (Weg γ). Die Bildung eines Dicarbanions im zweiten Reaktionsschritt (Weg δ) erscheint uns nicht sehr wahrscheinlich, sie darf aber aufgrund unserer Untersuchung nicht vollständig ausgeschlossen werden.

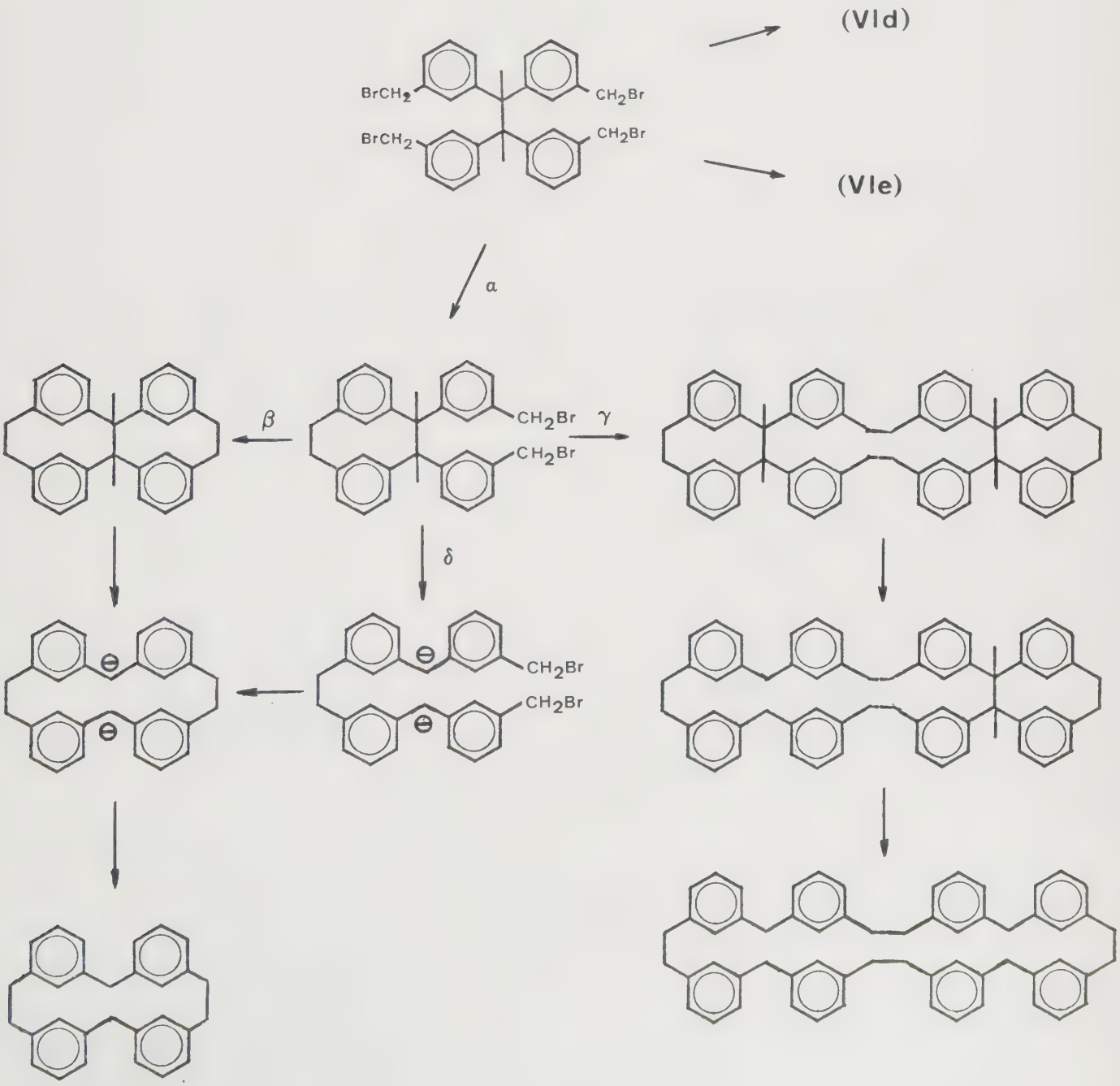


Abb. 19

3.3 Chemischer Strukturbeweis für [1.2.1.2]Metacyclophan

In Kapitel II 3.1.1 wurde gezeigt, dass sym-Tetraphenyl-aethan unter den Bedingungen der MUELLER-ROESCHEISEN-Reaktion nicht aufgespalten wird. Aus Gründen, die an anderer Stelle noch zu diskutieren sind (Kapitel II 3.5), reagierte 3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenyl-aethan (V) trotzdem unter Aufspaltung mit dem Alkalimetall. Da diese Reaktion auf Grund unserer Vorversuche nicht zu erwarten war, schien es uns angebracht, die Struktur des neuen Ring-systems ausser durch physikalische Methoden auch noch auf chemi-schem Weg zu sichern. Einen Ueberblick über diese gezielte Syn-these von [1.2.1.2]Metacyclophan gibt die Abbildung 20.

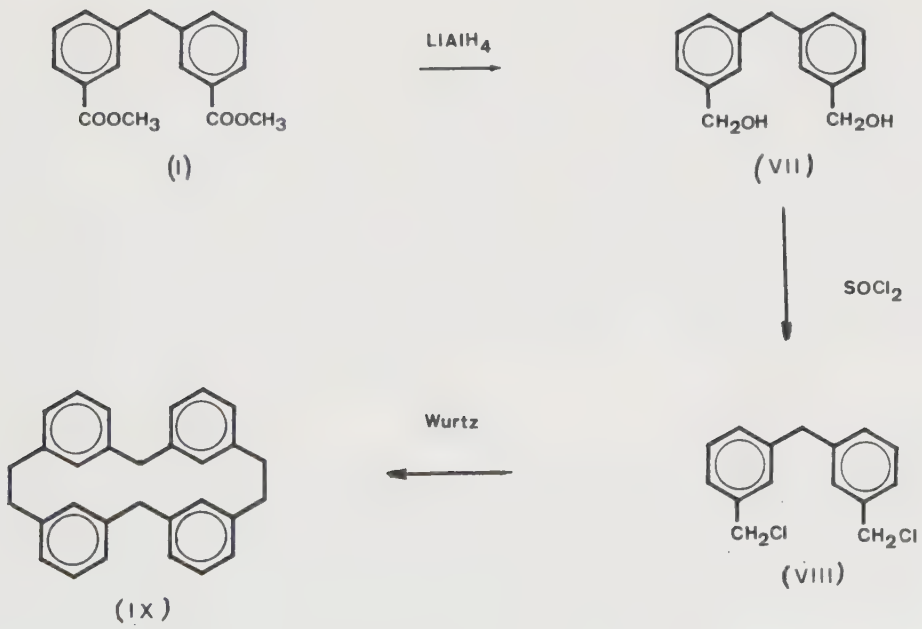


Abb. 20

3.3.1 Zwischenprodukte

Durch Reduktion von Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (I) mit Lithiumaluminiumhydrid erhielten wir 3,3'-Bis-hydroximethyl-diphenylmethan (VII), ein farbloses, öliges Produkt, das ohne weitere Reinigung (dünnschicht-chromatographisch einheitlich) mit $SOCl_2$ zu 3,3'-Bis-chlor-methyl-diphenylmethan (VIII) umgesetzt wurde. Da das Ausgangs-material (I) durch seine physikalischen Eigenschaften und einen (in der Literatur beschriebenen) chemischen Strukturbeweis ein-deutig identifiziert ist (67), wurde auf eine eingehende Cha-rakterisierung dieser Verbindungen (Spektren) verzichtet.

3.3.2 Die Produkte der Wurtz-Reaktion

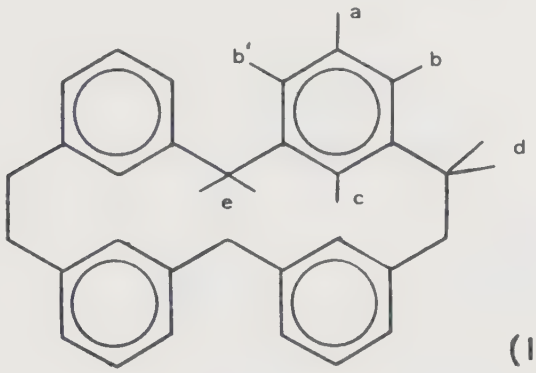
3,3'-Bis-chlormethyl-diphenylmethan (VIII) wurde in einer Wurtz-Reaktion (nach der Variante von MUELLER und ROESCHEISEN) mit Natrium umgesetzt. Infolge der verschiedenen Reaktionsmög-lichkeiten (Dimerisierung, Oligomerisierung, Reduktion des Aus-gangsmaterials oder von Zwischenprodukten der Reaktion) ent-standen naturgemäss neben der erwarteten noch eine Anzahl wei-terer Verbindungen, die zum Teil isoliert und identifiziert werden konnten. In den folgenden Abschnitten werden die in reiner Form abgetrennten Verbindungen näher beschrieben. Die Art der Isolierung geht aus Kapitel III 3.2 hervor.

3.3.2.1 Isolierung von [1.2.1.2]Metacyclophan (IX)

Das eigentliche Ziel dieser Synthese war die Reindarstellung von [1.2.1.2]Metacyclophan (IX). Die Isolierung von (IX) be-reitete vorerst Schwierigkeiten, liess sich doch die Substanz auf keine Weise säulenchromatographisch von Tetraphenylaethan abtrennen. Die Verbindung liess sich nur durch aufwendige Dick-schichtchromatographie in reiner Form gewinnen. Die im experi-

mentellen Teil angeführten Zahlen über die Ausbeute sind etwas verfälscht, da bei verschiedenen säulenchromatographischen Trennversuchen Verluste nicht zu vermeiden waren.

Die erhaltene Verbindung war mit der vorangehend beschriebenen (Kap. II 3.2.3) identisch. DC-Verhalten, Schmelzpunkt, Massen- und NMR-Spektrum entsprachen sich. Das NMR-Spektrum zeigt bei δ 2,81 ppm ein 8-Protonen-Singulett und bei δ 3,71 ppm ein 4-Protonen-Singulett. Das erste entspricht den H_d, während das zweite den H_e zugeordnet werden kann.



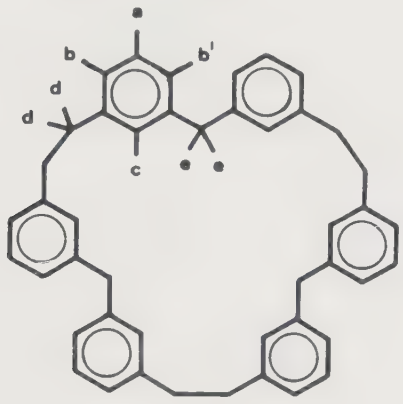
(IX)

Das Signal der inneren aromatischen Protonen (H_c) ist von den übrigen im aromatischen Bereich deutlich abgesetzt. Es erscheint bei δ 6,46 ppm, also ungefähr in der Gegend der entsprechenden Protonen des [2.2.2.2]Metacyclophans (δ 6,51 ppm). Die Abbildung 22 auf Seite 61 zeigt eine Reproduktion dieses NMR-Spektrums.

Das Massenspektrum, welches in Abbildung 21 (S. 60) zu sehen ist, bestätigt das Molekulargewicht der Verbindung. Einige charakteristische Fragmentierungen deuten auf die angenommene Struktur hin. Die für [2.2]Metacyclophan typische Abspaltung von Aethylen kann auch hier beobachtet werden, wenn auch in wesentlich geringerem Ausmass.

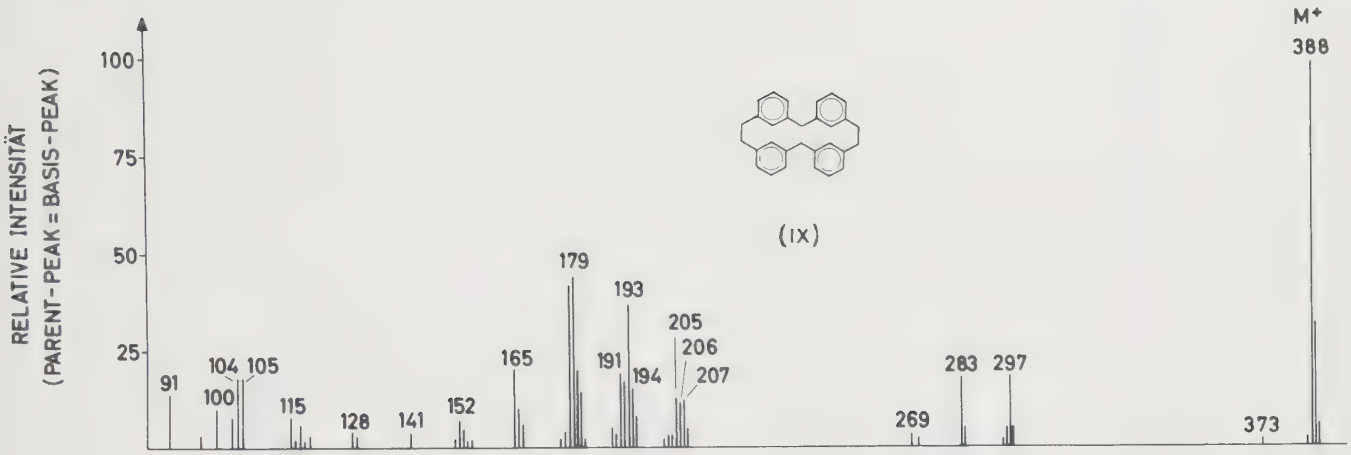
3.3.2.2 Isolierung von [1.2.1.2.1.2]Metacyclophan (X)

Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, konnte das cyclische Trimere (X) direkt von der Säule in reiner Form abgetrennt werden. Sein NMR-Spektrum (vgl. Abb. 22) zeigt bei δ 2,83 ppm ein 12-Protonen-Singulett und bei δ 3,81 ppm ein sechs-Protonen-Singulett, welche den H_d bzw. den H_e entsprechen. Im Vergleich zum Dimeren (IX) ist das Signal der inneren aromatischen Protonen H_c nach tieferem Feld gewandert und erscheint bei δ 6,88 ppm.



(X)

Das Massenspektrum, das in der Abbildung 21 dargestellt ist, bestätigt das Molekulargewicht der Verbindung. Die Fragmentierung lässt sich sehr gut mit der vermuteten Struktur des Moleküls vereinbaren.



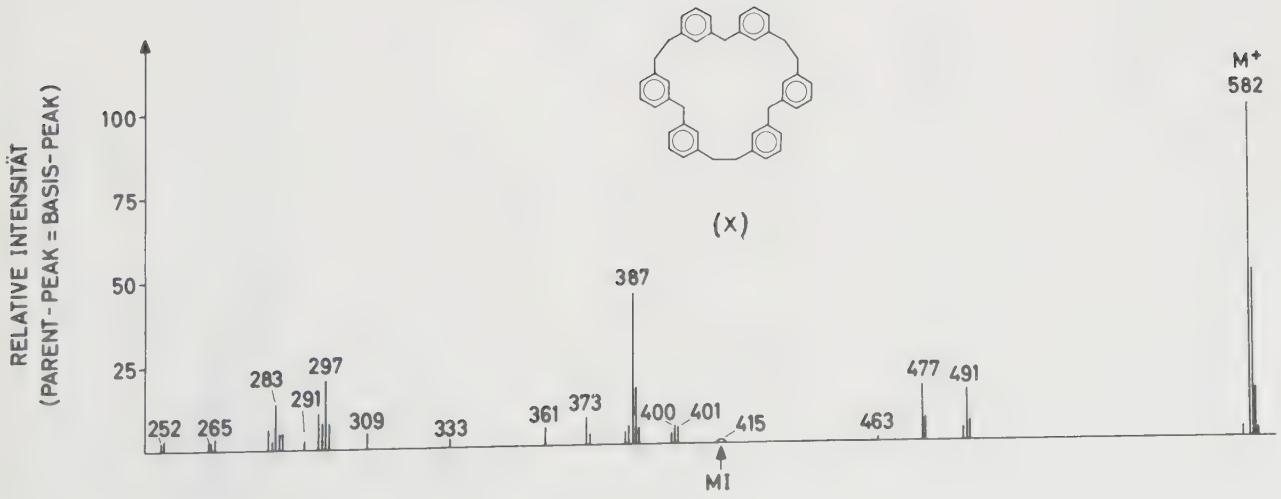
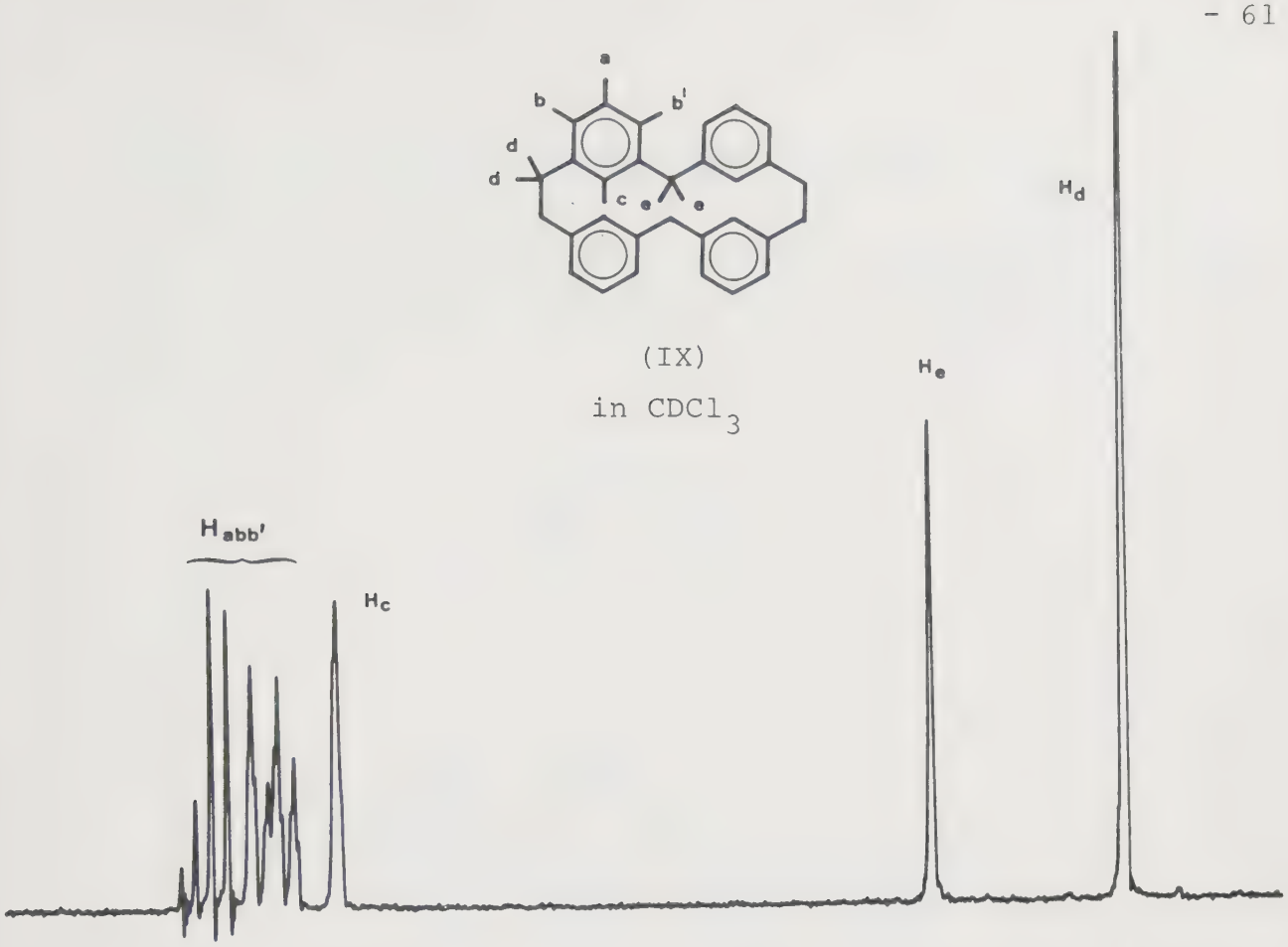


Abb. 21

Massenspektren von (IX) und (X)

(IX)
in $CDCl_3$



(X)
in $CDCl_3$

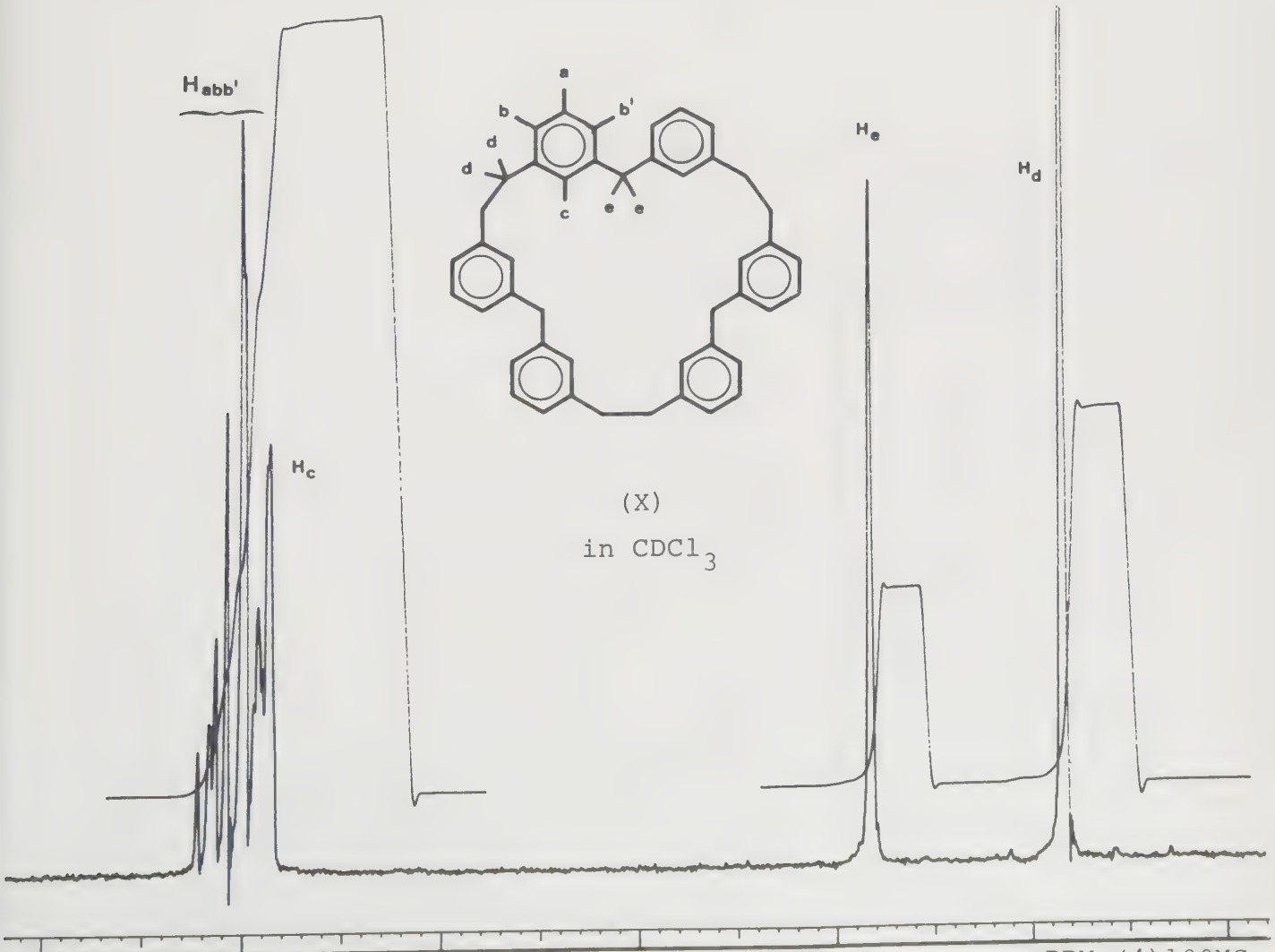
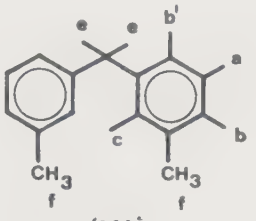


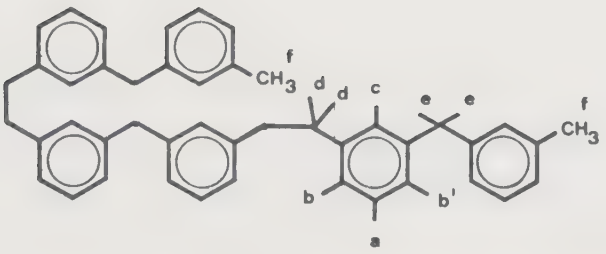
Abb. 22

3.3.2.3 Das lineare Monomere (XI) und Trimere XII)

Ausser den schon genannten cyclischen Verbindungen konnten aus dem Rohprodukt der MUELLER-ROESCHEISEN-Reaktion noch die folgenden beiden Substanzen in reiner Form abgetrennt werden:



(XI)



(XII)

Die Massenspektren dieser beiden relativ wenig interessanten Verbindungen stehen mit den angenommenen Strukturen in vollem Einklang. Die wichtigsten Daten dieser Spektren seien der Vollständigkeit halber in den beiden folgenden Tabellen aufgeführt.

Massenspektrometrische Daten von (XI).

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
196	62	Molekülion
181	100	M - CH_3
166	36	M - $2CH_3$
165	36	$C_{13}H_9^+$

Massenspektrometrische Daten von (XII).

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
584	100	Molekülion
479	20	M - $CH_2C_6H_4CH_3$
466	96	?
389	80	479 - $CH_2C_6H_4$
375	25	389 - CH_2

In den NMR-Spektren (vgl. Abb. 23, S. 64) erscheinen für beide Verbindungen die Signale der H_f und H_e bei δ 2,28 ppm bzw. bei δ 3,88 ppm jeweils als Singulett. Die d-Protonen des linearen Trimeren (XII) ergeben ein Singulett-Signal bei δ 2,84 ppm.

3.3.2.4 Ein Gemisch des linearen und cyclischen Tetrameren bzw. Pentameren

Die Fraktion 8 der in Kapitel III 3.2 beschriebenen Säule zeigte im Massenspektrum die Massen 778, 776, 972 und 970. Offenbar sind bei der Wurtz-Reaktion auch höhere Polymere entstanden, wenn auch, wie auf Grund der sehr hohen Verdünnung nicht anders zu erwarten, in nur geringen Mengen. Es wurde ein Versuch unternommen, die vier Substanzen gaschromatographisch zu trennen, doch scheinen die Siedepunkte so hoch zu liegen, dass mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln kein Erfolg erzielt werden konnte. Es wäre interessant gewesen, festzustellen, ob in der homologen Reihe der [1.2.1.2.....]Metacyclophane ähnliche Phänomene zu beobachten sind wie bei den [2^n]Metacyclophanen (Schmelzpunkte, Kettenkonformationen) festgestellt wurden (71).

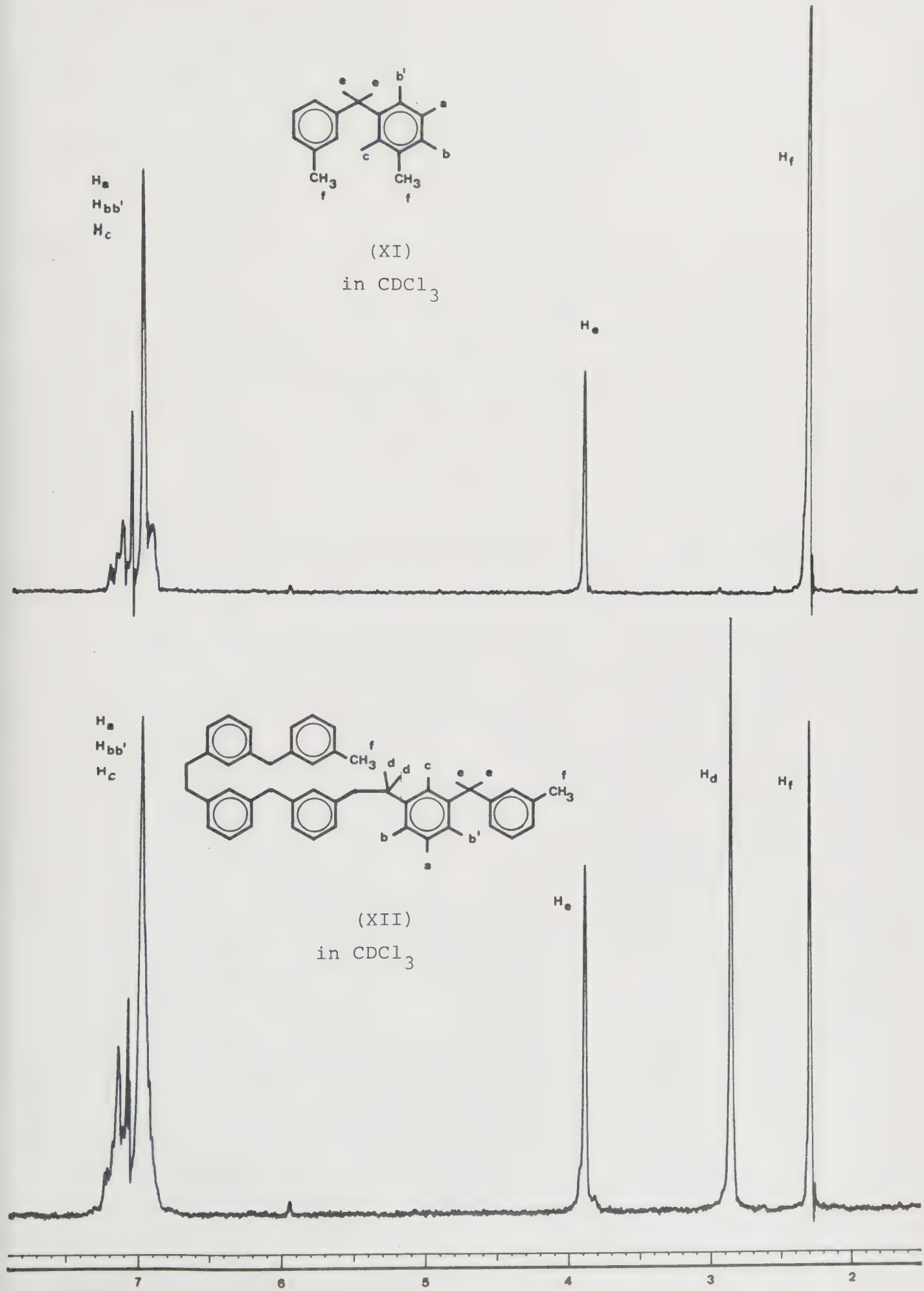
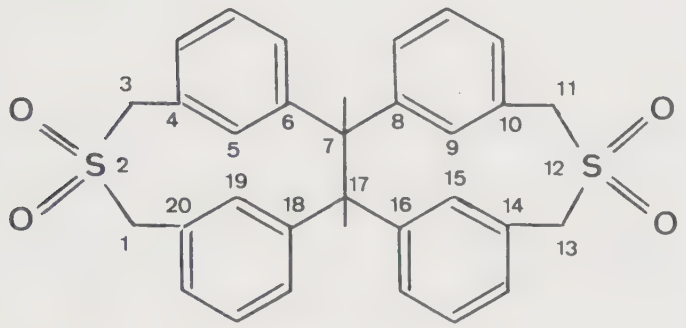

b'
e
e
a
c
b
CH3
f
CH3
f
Ha
Hbb'
Hc
Hf
He
(XI)
in CDCl3
Ha
Hbb'
Hc
f
CH3
d
d
c
e
e
f
CH3
b
b'
a
Hd
Hf
He
(XII)
in CDCl3
7
6
5
4
3
2
PPM (δ) [100 Mc]

Abb. 23

3.4 Syntheseversuch über die Pyrolyse von 2,12-Dithia-4:6,8:10,14:16,18:20-tetrabenzo-bicyclo[9.9.0]eicosa-4,8,14,18-tetraen-S,S'-bis-dioxid (XIV)



(XIV)

Wie in Kapitel II 3.2.3 gezeigt wurde, eignet sich die Wurtz-Reaktion nicht zur Synthese von Metacyclophano-metacyclophan. Das Alkalimetall oder das Tetraphenylaethan-Metall-Addukt spaltet die innere Aethanbindung der entstehenden Verbindung. Anstelle des gesuchten Produktes entsteht neben dimerem Material ausschliesslich [1.2.1.2]Metacyclophan. Durch eine Arbeit von VOEGTLE (35) wurden wir aufmerksam auf eine neue Cyclophansynthese, welche nach Angaben des Autors auch zur Synthese gespannter Systeme geeignet sein soll. Aus den Dithia-[3.3]Cyclophanen erhält man in meist quantitativer Ausbeute die Bis-Sulfone, deren Pyrolyse unter Elimination von SO_2 die entsprechenden [2.2]Cyclophane liefert. Die Bildung von neuen Bindungen erfolgt in den meisten Fällen intramolekular. Abbildung 24 veranschaulicht diese Methode.

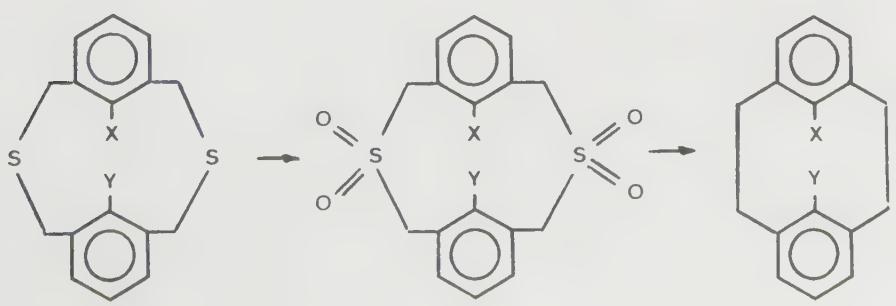
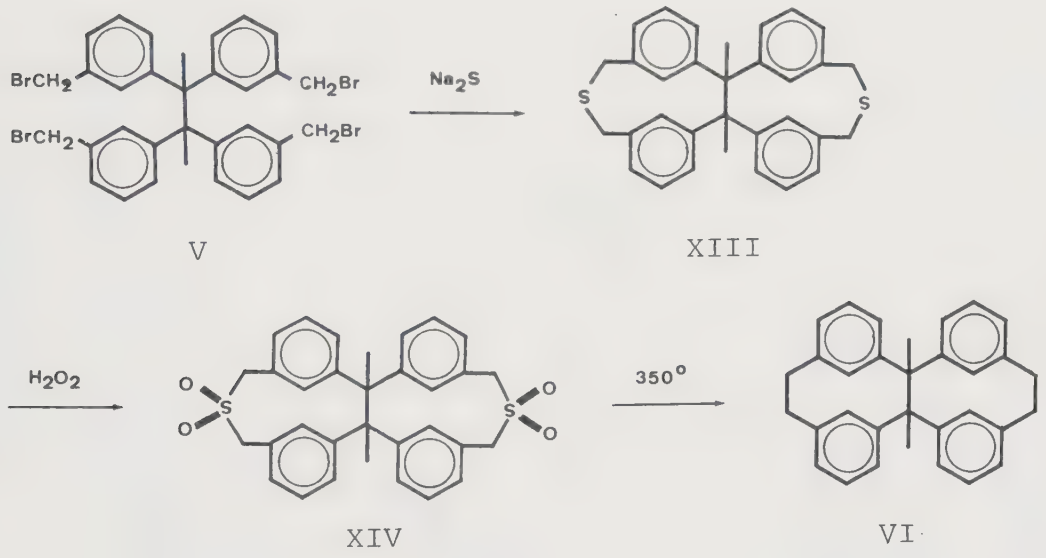


Abb. 24

Die Substituenten X und Y sollen andeuten, dass die Methode auch zur Synthese asymmetrischer Verbindungen herangezogen werden kann, bei welcher die Wurtz-Methode wegen des zu erwartenden Produktegemisches versagen muss. Die folgende Abbildung 25 gibt einen Ueberblick über unser zweites Syntheseprojekt zur Gewinnung von Metacyclophano-metacyclophan.



V XIII XIV VI

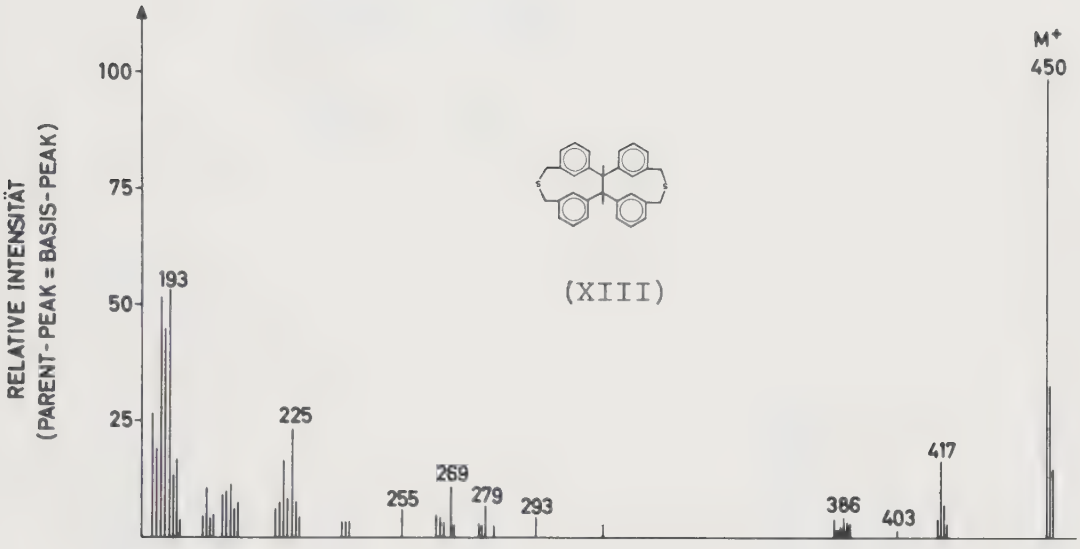
Abb. 25

3.4.1 Zwischenprodukte

3.4.1.1 2,12-Dithia-4:6,8:10,14:16,18:20-tetrabenzo-bicyclo[9.9.0]eicosa-4,8,14,18-tetraen (XIII)

Dieselbe Schlüsselsubstanz wie für die Wurtz-Synthese kann auch hier verwendet werden. Durch Umsetzung von 3',3'',3'''-3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenyl-aethan (V) mit Natriumsulfid bei hoher Verdünnung erhielten wir nach säulenchromatographischer Reinigung in guter Ausbeute (XIII). Das Massenspektrum bestätigt das Molekulargewicht der neuen Verbin-

dung. Die Fragmentierung spricht für die erwartete Struktur (vgl. Abbildung 26).



(XIII)

Abb. 26

Massenspektrum von (XIII)

Das NMR-Spektrum zeigt für die äusseren aromatischen Protonen (H_a und $H_{bb'}$) ein schlecht aufgelöstes Multiplett mit Schwerpunkt um δ 7,15 ppm, während die inneren aromatischen Protonen (H_c) bei δ 6,14 ppm als breites Signal erscheinen (Abb. 27). Die Methinprotonen (H_e) sind als Singulett bei

δ 3,86 ppm sichtbar, mitten im AB-Spektrum der d-Protonen, das seinen Schwerpunkt bei δ 3,80 ppm hat (J_{AB} = 14 Hz).

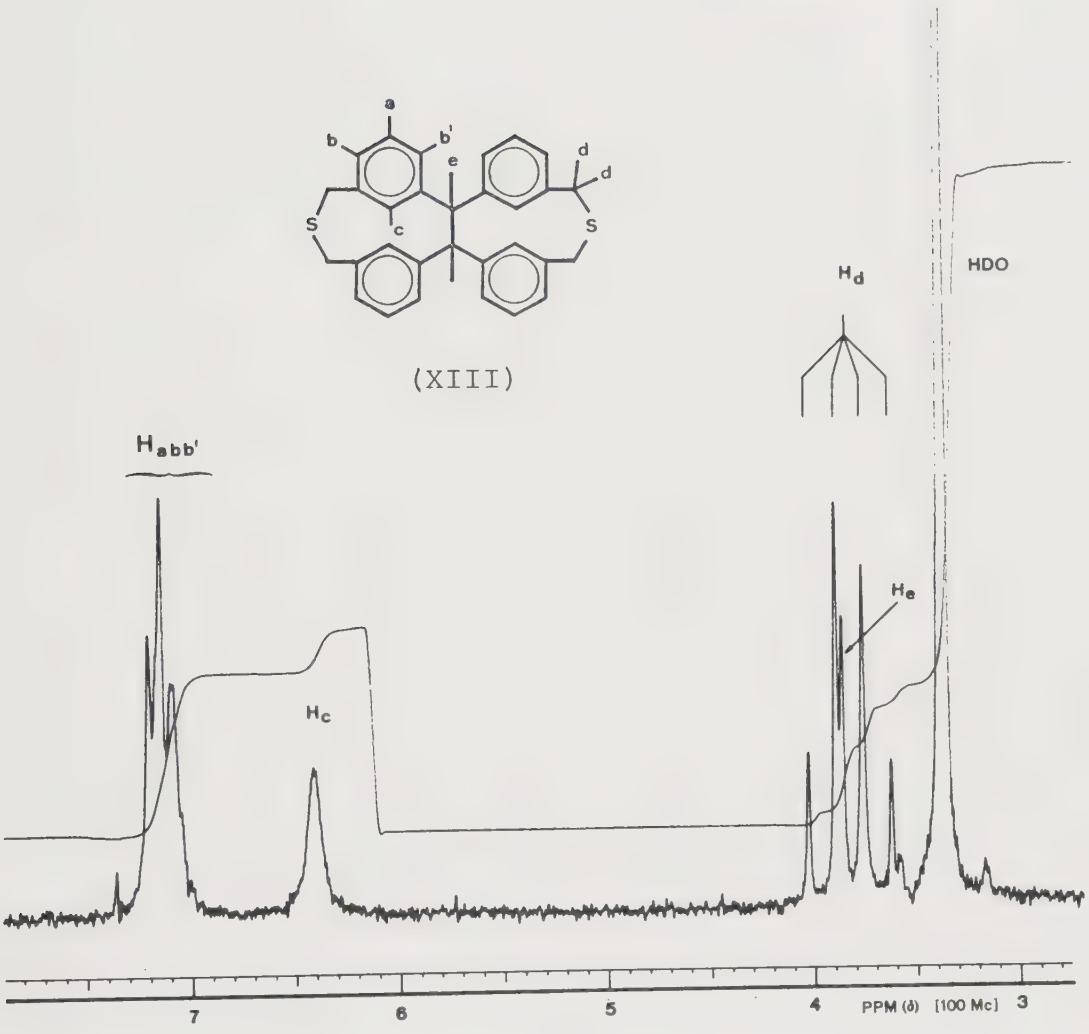


Abb. 27

NMR-Spektrum von (XIII) in DMSO

Es scheint uns erwähnenswert, dass das NMR-Spektrum von (XIII) sehr stark vom Lösungsmittel abhängig ist. Während in DMSO die d-Protonen als AB-Spektrum erscheinen, zeigen sie in $CDCl_3$ nur noch ein Singulett. Offenbar ist in diesem Lösungsmittel die Differenz der chemischen Verschiebungen so klein, dass die Linien nicht mehr getrennt erscheinen. Mit steigendem Zusatz an Benzol vereinfacht sich das Aufspaltungsmuster sogar zu einer einzigen Linie. Die Methin- und die Methylenprotonen erscheinen, wie Abbildung 28 zeigt, dann als ein einziges Singulett.

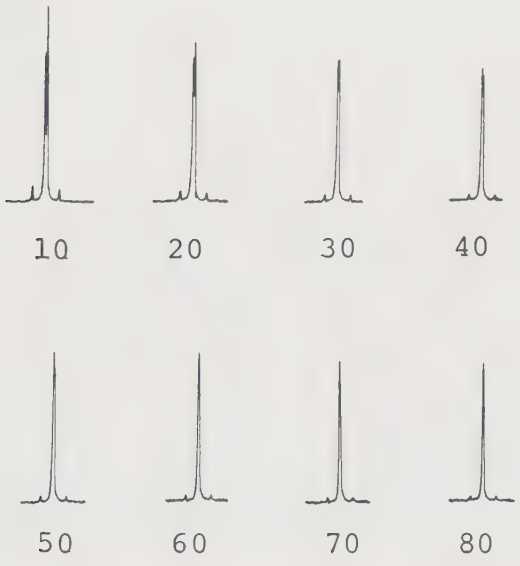
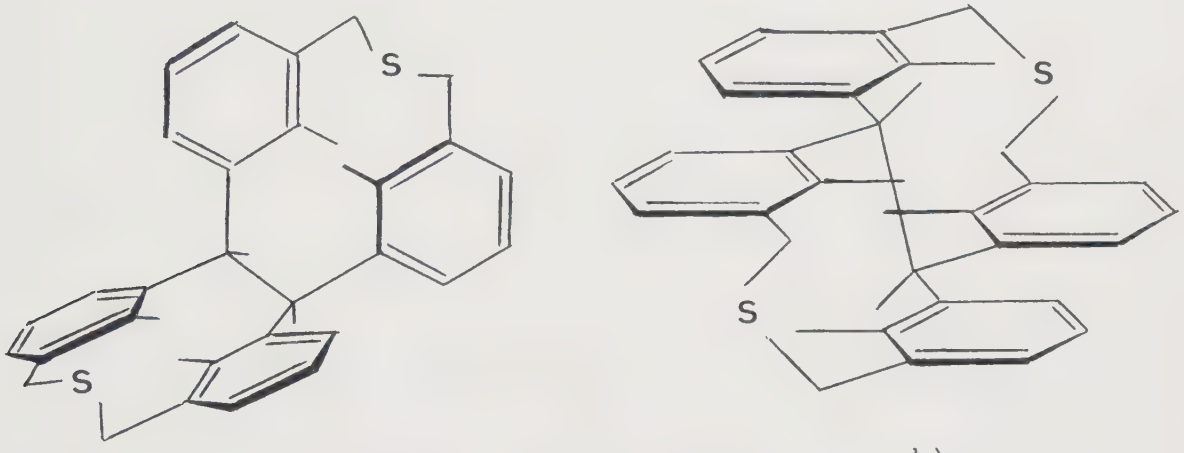


Abb. 28

Signale der H_e und H_d in $CDCl_3$
mit steigenden Zusätzen an Benzol
(in %)

In Kapitel II 1.2 wurde gezeigt, dass Metacyclophanometacyclophan theoretisch in drei Isomeren vorliegen kann, nämlich in einer Treppenform und in zwei spiegelbildlichen, verwinkelten Formen. Auch im Falle von (XIII) besteht im Prinzip Isomeriemöglichkeit, doch reduziert sich hier die

Isomerenzahl auf zwei, weil - wie das Modell nahelegt - wahrscheinlich die beiden Spiegelbilder durch Umklappen ineinander übergehen können.



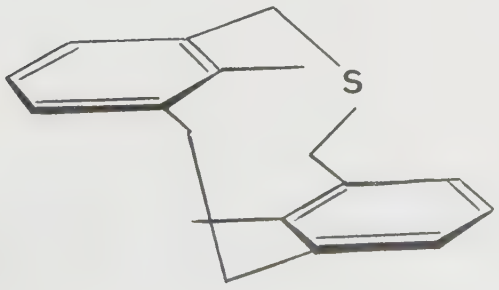
a) b)

Abb. 29

Die Isomeren von (XIII)
a) verwinkelte Form (cis)
b) Treppenform (trans)

Aus dem NMR-Spektrum ist nicht ersichtlich, welches der beiden Isomeren vorliegt. Auf Grund theoretischer Ueberlegungen ist anzunehmen, dass bei der Synthese ein Gemisch aus beiden Formen entsteht.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, unser neues System (XIII) mit 2-Thia[3.2]metacyclophan zu vergleichen, das 1968 von SATO und Mitarbeitern (72) beschrieben worden ist.



Das NMR-Spektrum zeigt, dass diese Verbindung bei -54° starr ist. Die folgende Tabelle enthält die Zahlenwerte und die Zuordnungen.

ppm (δ)	Zuordnung
5,13	H_c
3,45/3,84	H_d (4-Protonen-AB-System mit J_{AB} = 13,5 Hz)
2,22/3,08	H_e (4-Protonen-A_2B_2-System)

Bei höheren Temperaturen beginnt das Molekül umzuklappen und wird bei $+55^{\circ}$ vollkommen beweglich. Die H_d und H_e erscheinen dann als Singulette. Die Abbildung 30 zeigt die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von 2-Thia[3.2]metacyclophan.

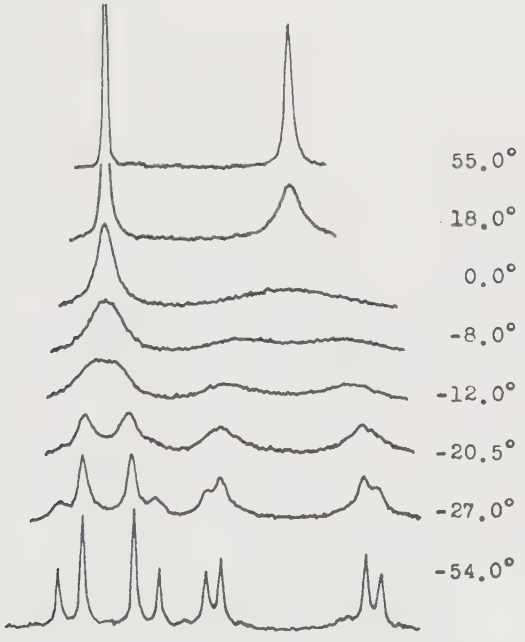


Abb. 30

NMR-Spektrum von 2-Thia[3.2]metacyclophan ($CDCl_3$) in Abhängigkeit von der Temperatur

Im Gegensatz zu dieser Verbindung, welche erst bei tieferer Temperatur in eine starre Form übergeht, liegt (XIII) offenbar schon bei Zimmertemperatur in einer fixierten, unbeweglichen Konformation vor, in welcher die d-Protonen magnetisch nicht äquivalent sind. Es interessierte uns, wie sich höhere Temperaturen auf das Spektrum auswirken. Die fragliche Liniengruppe wurde aus diesem Grund bei verschiedenen Temperaturen zwischen 80° und 200° registriert. Es zeigte sich, dass sich das relativ unpolare Lösungsmittel (Diphenylaether) auf das Spektrum ungünstig auswirkt. Die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den verschiedenen d-Protonen wird so klein, dass die mittleren Linien des AB-Systems nicht mehr aufgelöst werden (ähnlich wie in $CDCl_3$). Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums (Abb. 31) konnte nicht zufriedenstellend gedeutet werden, doch

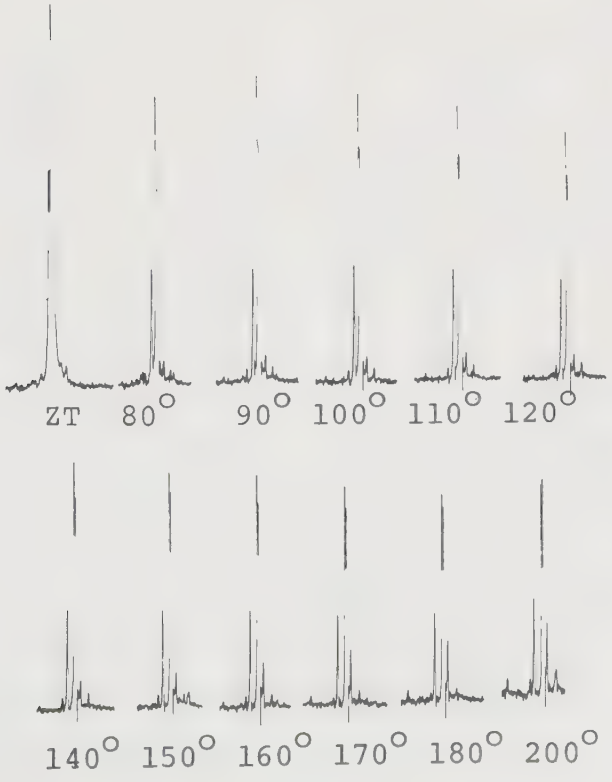


Abb. 31

fallen folgende Besonderheiten auf:

1) Die Linie der e-Protonen (Abb. 27, Seite 68) scheint durch die Temperatur nicht beeinflusst zu werden. Sie bleibt im ganzen untersuchten Bereich unverändert.

2) Die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der d- und e-Protonen nimmt zu. Die beiden Signale entfernen sich mit steigender Temperatur voneinander.

3) Das Signal der d-Protonen - bei Zimmertemperatur ein "Singulett", d.h. ein nicht aufgelöstes AB-System - spaltet sich bei höheren Temperaturen zu einem Dublett auf. Offenbar nimmt die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der magnetisch nicht äquivalenten H_d mit höherer Temperatur zu.

4) Etwas oberhalb der Absorption der H_d erscheint eine neue Linie, die mit zunehmender Temperatur schärfer und intensiver wird.

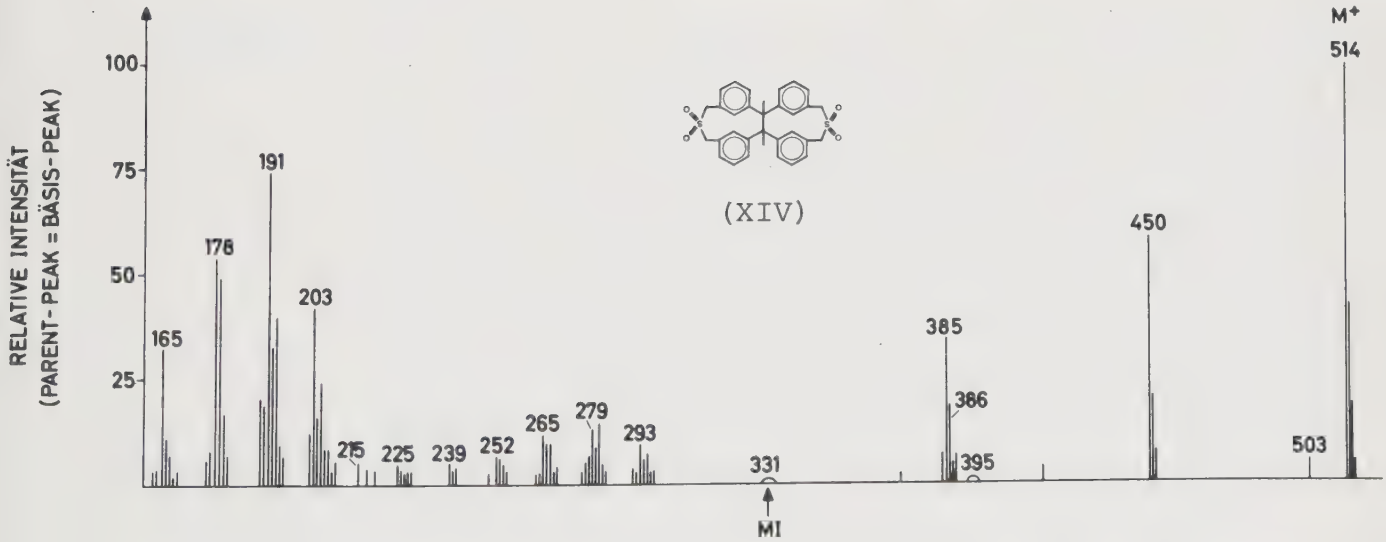
Die Beobachtung 3) deutet daraufhin, dass das Molekül (oder mindestens eines der Isomeren) auch bei höherer Temperatur immer noch in einer relativ starren Konformation vorliegt (AB-Spektrum der d-Protonen). Eine Erhöhung der Temperatur würde in diesem Falle nur bewirken, dass die chemischen Verschiebungen der beiden H_d genügend verschieden werden, um als AB-System registriert zu werden. Solche Phänomene sind bekannt. Ausserdem suggerieren Modellbetrachtungen eine sehr starre Konformation des treppenförmigen Isomeren.

Die Beobachtung 4) könnte durch die Annahme gedeutet werden, dass im Gemisch ein weiteres Isomeres vorliegt, dessen Beweglichkeit erst bei dieser hohen Temperatur so gross wird, dass die Signale seiner Protonen als scharfe Resonanzen registriert werden. Ist diese Vermutung richtig, dann wäre es nicht unwahrscheinlich, dass bei tieferer Temperatur im NMR-Spektrum ein zweites AB-System sichtbar wird. Die Aufnahme von Spektren bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° bis -60° in CS_2 ergaben

jedoch keine Anhaltspunkte, die diese Annahme stützen.

3.4.1.2 2,12-Dithia-4:6,8:10,14:16,18:20-tetrabenzo-bicyclo[9.9.0]eicosa-4,8,14,18-tetraen-S,S'-bisdioxid (XIV)

Durch Oxidation von (XIII) mit H_2O_2 in Eisessig konnte in guter Ausbeute (XIV) erhalten werden. Dieses Bis-Sulfon ist eine ausserordentlich schwerlösliche Verbindung. Sie konnte aus diesem Grunde nicht gereinigt werden. Die erhaltenen Analysenwerte stimmen denn auch nicht gerade gut mit den berechneten überein. Das Massenspektrum zeigt jedoch nur geringe Verunreinigungen an, belegt aber im übrigen nachdrücklich die er-



(XIV)

Abb. 32

Massenspektrum von (XIV)

wartete Struktur durch einige einfach interpretierbare Fragmentierungen. So wird zum Beispiel zweimal von der Molekelmasse SO_2 abgespalten, wie die Fragmente mit den Massen 450 und 386 beweisen. Dieser Zerfall wird bestätigt durch das Auftreten von zwei metastabilen Ionen bei 395 und 331. Die Abbildung 32 zeigt das Massenspektrum von (XIV). Weitere spektroskopische Daten dieser Verbindung konnten wegen ihrer extremen Schwerlöslichkeit nicht erhalten werden.

3.4.2 Die Produkte der Pyrolyse

Von den verschiedenen Pyrolyseversuchen seien hier drei Ansätze beschrieben.

Versuch 1: Nach 5 Stunden bei 500° war praktisch die gesamte Substanzmenge verkohlt. Aus dem schwarzen Rückstand konnte keine identifizierbare Verbindung isoliert werden.

Versuch 2: Es wurde eine Spatelspitze (XIV) während 5 Stunden auf 400° C erhitzt. Aus dem braunen Rückstand wurde ein gelbes Produkt extrahiert (42 mg). Es wurde versucht, dieses auf einer Silicagelsäule zu trennen. Keine der Fraktionen war jedoch einheitlich (Dünnschichtchromatogramme und Massenspektren). Durch Elution mit n-Hexan/Essigester konnte eine Fraktion (siehe folgende Tabelle) von 13 mg erhalten werden, deren Massenspektrum hauptsächlich die Massen 388 und 386 (sehr schwach) zeigte (Fraktion 3).

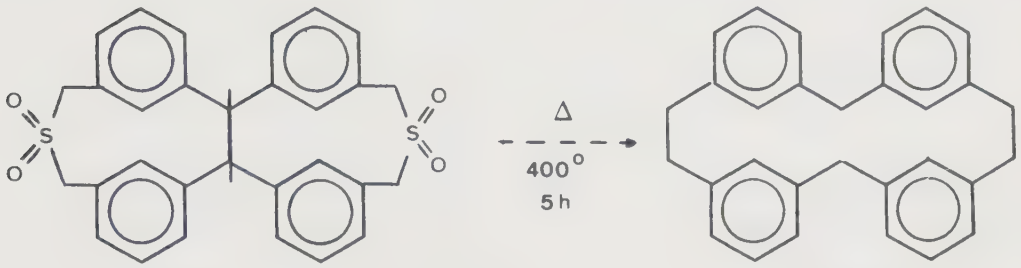
Fraktion	Fliessmittel	ml	mg
1	n-Hexan	4300	--
2	n-Hexan/Essigester 1%	600	3
3	n-Hexan/Essigester 1%	300	13

Die Vermutung, dass die in Fraktion 3 enthaltene Verbindung mit der Masse 388 1,2-Di-m-tolyl[2.2]-metacyclophan sein könnte, wurde durch das NMR-Spektrum nachdrücklich widerlegt. Die hervorstechenden Merkmale des Spektrums sind eindeutig ein scharfes Singulett bei δ 2,83 ppm, ein Singulett bei δ 2,73 ppm und ein etwas breiteres Signal bei 6,48 ppm. Diese Werte deuten stark auf das bereits früher beschriebene [1.2.1.2]Metacyclophan hin. Im aromatischen Bereich konnten zwar die einzelnen Linien nicht bestimmten Protonen zugeordnet werden, doch fehlt anderseits auch kein für [1.2.1.2]Metacyclophan erwartetes Signal. Die Integration ergab für die drei erwähnten Linien von tieferem nach höherem Feld ein Verhältnis von 1:1:2 bzw. 4:4:8 und steht somit mit der vermuteten Struktur in Einklang.

Neben diesen starken Linien treten noch ein relativ intensives Singulett bei δ 1,26 ppm sowie einige sehr schwache Linien bei etwas tieferem Feld auf, für die keine Erklärung gefunden wurde. Vermutlich handelt es sich um die Signale von Verunreinigungen, zumal ihre Integrale in keinem vernünftigen Verhältnis zu den starken Linien des [1.2.1.2]Metacyclophans stehen. Hingegen kann mit Sicherheit angenommen werden, dass im Gemisch kein [2.2]Metacyclophan-ähnliches Strukturelement vorliegt, da dieses an den bei hoher Feldstärke absorbierenden inneren aromatischen Protonen (H_e) hätte erkannt werden müssen.

Die Tatsache, dass im Pyrolyseprodukt mit grosser Sicherheit [1.2.1.2]Metacyclophan nachgewiesen werden konnte, ist überraschend. Wie die Reaktion im einzelnen abläuft, ist nicht bekannt, doch ist anzunehmen, dass der dafür notwendige Wasserstoff aus

intermolekularen Disproportionierungen stammt. Dehydrierte Produkte, die eine solche Annahme stützen könnten, wurden jedoch nicht aufgefunden.



(XIV) (IX)

Versuch 3: Die Ergebnisse des zweiten Versuchs liessen darauf schliessen, dass zu drastische Pyrolysebedingungen angewandt worden waren. Im dritten Versuch wurde daher die Probe während 4 Stunden auf nur 350° erhitzt. Damit eventuell gebildetes Produkt nicht zerstört werden konnte, wurde die Pyrolyse unter Hochvakuum bei 0,01 mm Hg durchgeführt. Das weisse Produkt, das in die kühleren Zonen des Rohres sublimierte, wurde auf einer Dickschichtplatte aufgetrennt. Von den 5 Fraktionen enthielten die meisten kaum wahrnehmbare Spuren an Material. Sie wurden nicht

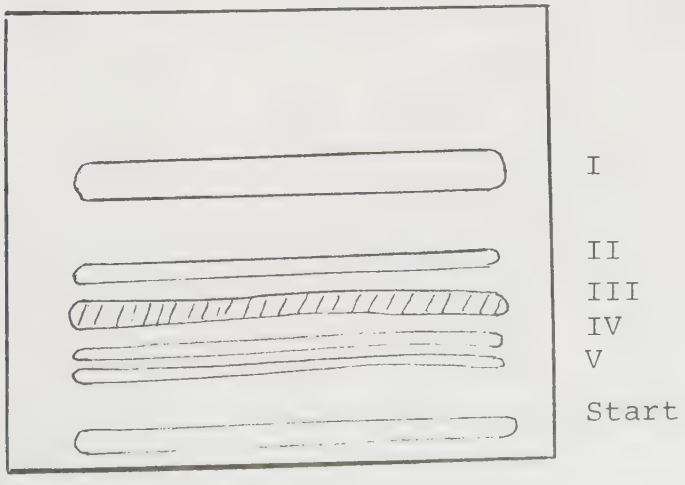
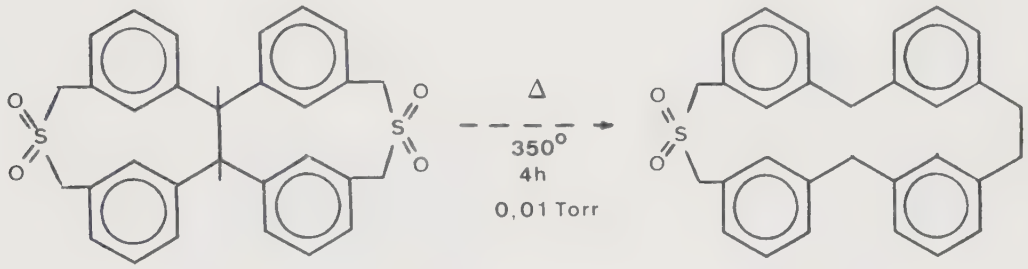


Abb. 33

Dickschichtchromatogramm des
Reaktionsproduktes (Methylenchlorid)

näher untersucht. Die Fraktion III hingegen erwies sich als eine praktisch reine Verbindung mit der Masse 452. Ein ausserordentlich ausgeprägtes metastabiles Ion bei 333,5 lässt die starke Spitze bei 388 als ein Fragmention erscheinen und nicht als zweites Molekülion. Auf Grund des NMR-Spektrums, das etwas später diskutiert werden soll, muss angenommen werden, dass auch in diesem Versuch die mittlere Aethanbrücke des Moleküls aufgesprengt worden ist und in der entstandenen Verbindung 2-Thia-[3.2.1.2]metacyclophan-S-dioxid vorliegt (XV).



(XIV) (XV)

Die folgende Tabelle zeigt die massenspektrometrischen Daten der Verbindung.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
452	29	Molekülion
450	3	M - 2H
388	100	M - SO_2 (MI 333,5)
373	2	388 - CH_3
360	1	388 - C_2H_4
297	27	388 - C_7H_7 (MI 227,5)
283	27	388 - C_8H_9
226	14	doppelt geladenes Molekülion

Im NMR-Spektrum fällt vorerst das Fehlen der für [2.2]- und [3.2]Metacyclophanstrukturen typischen, breiten Absorption der inneren aromatischen Protonen bei hohem Feld auf. Diese Strukturelemente müssen daher für diese Verbindung ausgeschlossen werden. Die inneren aromatischen Protonen erscheinen hier bei δ 6,94 ppm. Dies deutet darauf hin, dass der Ring gegenüber [1.2.1.2]Metacyclophan etwas erweitert sein muss. (Die H_c in [1.2.1.2]Metacyclophan absorbieren bei δ 6,48 ppm.) Die vorgeschlagene Struktur von (XV) weist denn auch ein Ringglied mehr auf als dieses System. Die Abbildung 34 zeigt das NMR-Spektrum von (XV).

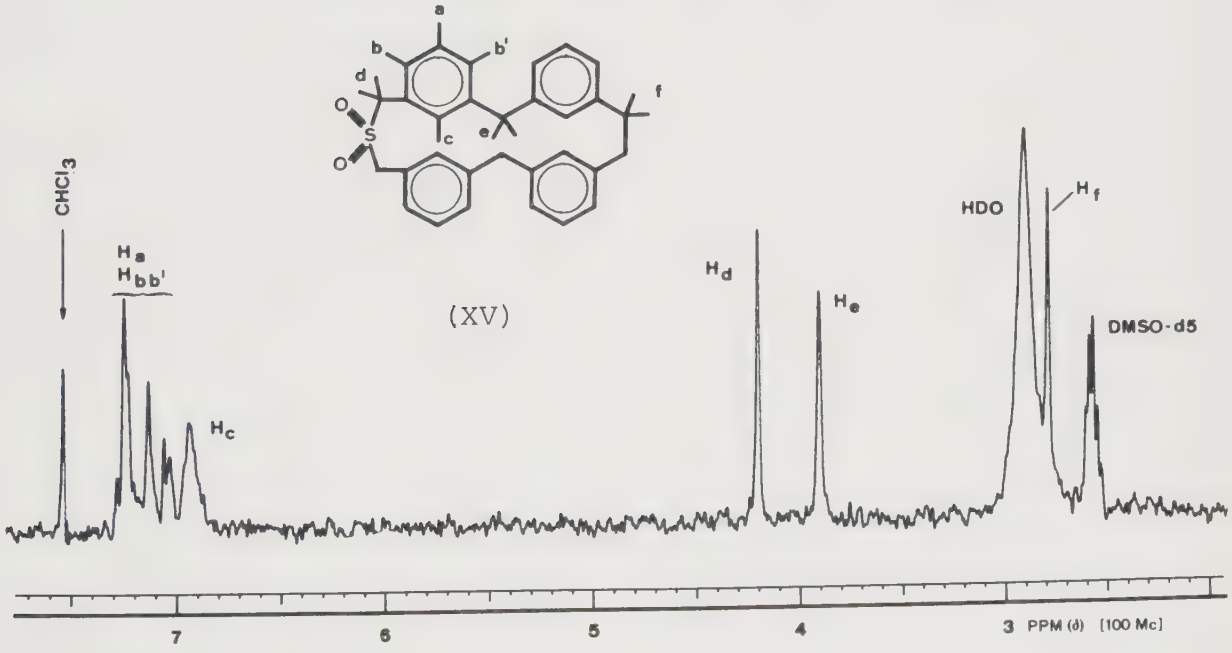


Abb. 34

NMR-Spektrum von (XV) in $CDCl_3$/DMSO

Die Integration widerspricht in keinem Punkt der vorgeschlagenen Struktur. Hingegen erscheint auch hier bei δ 1,25 ppm ein weiteres, schwer interpretierbares Signal. Sein Integral steht jedoch in keinem vernünftigen Verhältnis zu den Integralen der übrigen Signale, so dass angenommen werden kann, dass es von einer Verunreinigung stammt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass auch auf diesem Weg Metacyclophano-metacyclophan offenbar nicht hergestellt werden kann. Es scheint, dass auch in diesem Falle bevorzugt Ausweichreaktionen ablaufen. Man muss annehmen, dass das gesuchte System ausserordentliche Spannungen aufweist. Das könnte bedeuten, dass es - wenn überhaupt - nur bei tiefer Temperatur existenzfähig ist, und wahrscheinlich auch nur durch eine Reaktion bei tiefer Temperatur dargestellt werden kann. Es soll darum im nächsten Kapitel etwas näher auf das Thema "Spannungen in Metacyclophano-metacyclophan" eingegangen werden.

3.5 Diskussion der Ergebnisse: Spannungen in Metacyclophano-metacyclophan, Beobachtungen am DREIDING-Modell

Die in den vorangegangenen Kapiteln dargelegten, überraschenden Ergebnisse erfordern eine eingehende Diskussion. Der Uebersicht wegen seien hier die wichtigsten Fakten noch einmal kurz zusammengefasst:

1) Für die Spaltbarkeit einer C-C-Einfachbindung durch Alkalimetall sind zwei Faktoren entscheidend: A) Spannungen (Baeyer- oder Pitzerspannungen) und B) Stabilisierung der entstehenden Anionen.

2) Aus dem Rohprodukt der Wurtz-Reaktion von (V) konnte viel dimeres Material isoliert werden, das nachweisbar [2.2]-Metacyclophan-Strukturelemente enthielt, z.B. (VIa) und (VIb). Unter der Annahme, dass die Dampfdrücke der Verbindungen (VIa) bis (VIc) voneinander nicht sehr verschieden sind, kann aus dem Massenspektrum des Gemisches geschlossen werden, dass überwiegend (VIa) vorliegt. Dies kann bedeuten, dass (VIa) mit dem Alkalimetall nur langsam reagiert. (Die Bildung der Verbindungen (VId) und (VIe) ist auf Grund der sehr hohen Verdünnung während der Reaktion weniger wahrscheinlich.)

3) Aus der Tatsache, dass Metacyclophano-metacyclophan auch nicht in Spuren nachgewiesen werden konnte, muss man schliessen, dass die Spaltung der mittleren Aethanbrücke nach dem zweiten Ringschluss sehr rasch verläuft.

Da aber die Stabilisierung der entstehenden Anionen in den Fällen (VI) und (VIa) gleich gut sein sollte, muss man annehmen, dass zusätzliche Spannungen in (VI) der Grund für das unterschiedliche Verhalten sind. Auf den folgenden Seiten soll anhand einiger einfacher Ueberlegungen versucht werden, Ursache und Wirkung dieser Spannungen aufzuzeigen. Wir verwendeten für unsere Betrachtungen DREIDING-Modelle, die nur die räumlichen Bindungs-

verhältnisse (Bindungswinkel) erfassen, nicht aber die Raumerfüllung durch Atome oder Atomgruppen. Diese Unvollkommenheit des Modells bringt es mit sich, dass der Anteil der Pitzerspannung an der Gesamtspannung nicht berücksichtigt wird. Beispielsweise kommt hier die gegenseitige Behinderung der inneren C-Atome (C_8 und C_{16}) in [2.2]Metacyclophan, die zur Verbiegung der Benzolringe führt, nicht zum Ausdruck.

Das treppenförmige Isomere. Bei unseren Ueberlegungen gehen wir vom Strukturmodell des [2.2]Metacyclophans aus. Der in Abbildung 35 eingezeichnete Pfeil gibt die Blickrichtung

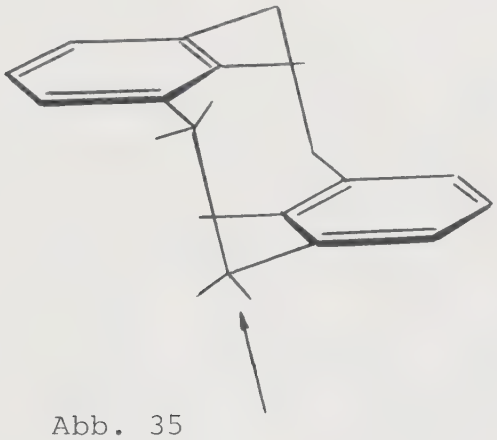


Abb. 35

der NEWMAN-Projektion an, die in Abbildung 36 dargestellt ist. Es fällt auf, dass die von den Methylenbrücken zu

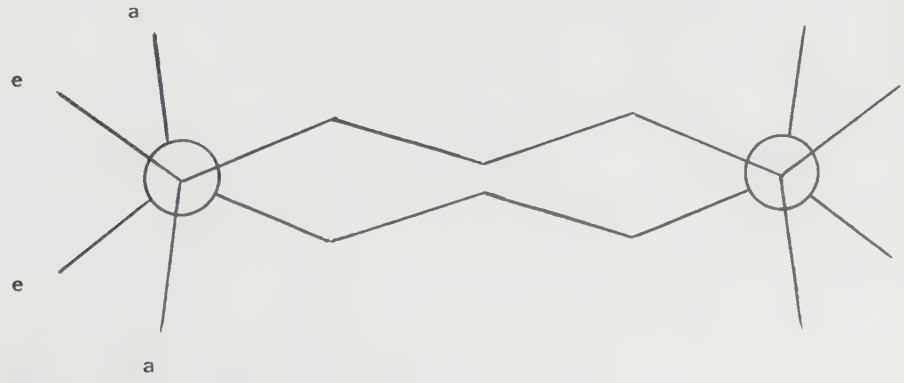


Abb. 36

den Benzolringen führenden Bindungen nicht echt schiefgestaffelt sind, sondern einen etwas kleineren Winkel als 60° einschliessen. Entsprechend ist natürlich der Winkel zwischen den beiden aequatorialen H-Atomen etwas grösser als 60°. Auf Grund von NMR-Studien nehmen WILSON, BOEKELHEIDE und GRIFFIN (73) an, dass die Abweichung von der symmetrisch gestaffelten Konformation ca. 18° beträgt. GUTOWSKY und JUAN (74) hingegen glauben, dass der Winkel um nicht mehr als 1 bis 2° von 60° abweicht. Sie stützen ihre Annahme auf die Röntgenstrukturanalyse von BROWN (4). An anderen Beispielen hat sich jedoch gezeigt, dass die Konformation einer starren Molekel in Lösung nicht unbedingt die gleiche zu sein braucht wie in festem Zustand. Beispielsweise haben Röntgenstruktur-Untersuchungen an 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan ergeben, dass die Methylgruppen im festen Zustand in der freien Drehbarkeit entweder stark behindert oder ganz blockiert sind, während sie in Lösung (CCl_4) bis mindestens $-20^{\circ}C$ frei rotieren können, wie das NMR-Spektrum beweist (17). Aus diesen Tatsachen kann man schliessen, dass im festen Zustand die beiden aromatischen Ringe dichter beieinander liegen als in Lösung. Dies bedeutet eine Entspannung der aliphatischen Brücken und damit eine idealere gestaffelte Konformation. Dagegen ist es möglich, dass die Abweichungen in Lösung grösser sind.

Im treppenförmigen Isomeren von Metacyclophano-metacyclophan sind es die beiden aequatorialen Bindungen, über welche die beiden Grundeinheiten miteinander verbunden sind. Die Abbildung 37 zeigt eine räumliche Darstellung von 1,2-Bis(m-brommethylphenyl)-[2.2]metacyclophan. Diese Verbindung tritt vermutlich als Zwischenstufe bei der Wurtz-Reaktion auf. Das Modell zeigt, dass die beiden C-Atome der Brommethylgruppen zu weit auseinander stehen, nämlich fast 3 Å anstatt der für die Bildung

einer Bindung erforderlichen 1,5 Å. Werden die beiden C-Atome

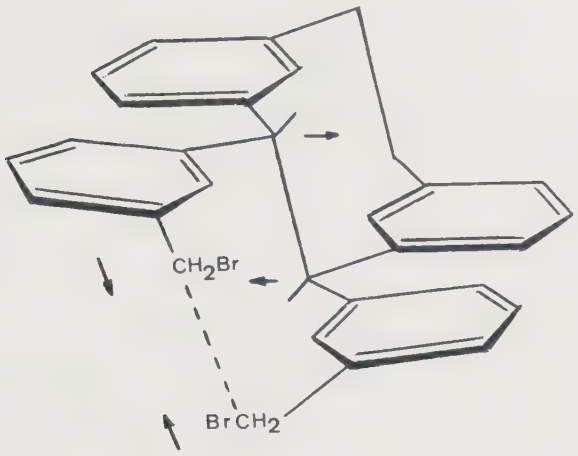


Abb. 37

gegen den sich bietenden Widerstand miteinander verbunden, so führt das System eine Bewegung aus, die in Abbildung 37 durch zwei horizontale Pfeile angedeutet wurde. Die Folge ist, dass im Modell von Metacyclophano-metacyclophan die drei aliphatischen Brücken nicht zueinander parallel verlaufen. Die mittlere steht etwas steiler. Nachfolgende Abbildungen zeigen verschiedene Darstellungen dieses Modells. Die beiden Pfeile a) und b) in Abbildung 38 geben die jeweilige Blickrichtung in

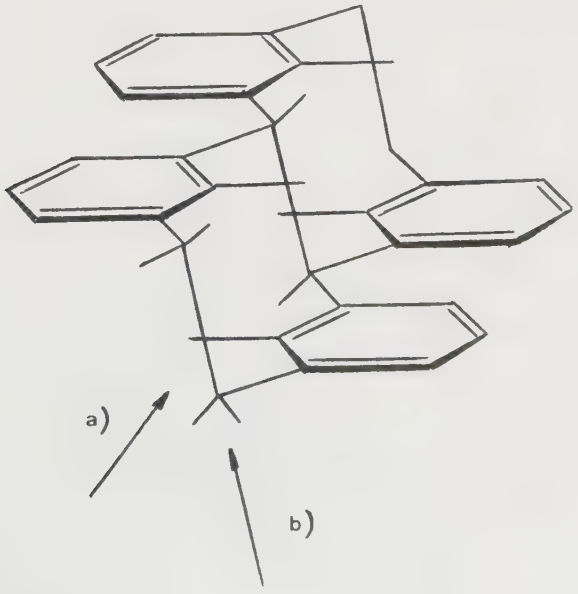


Abb. 38

den Projektionen der Abbildung 39 an.

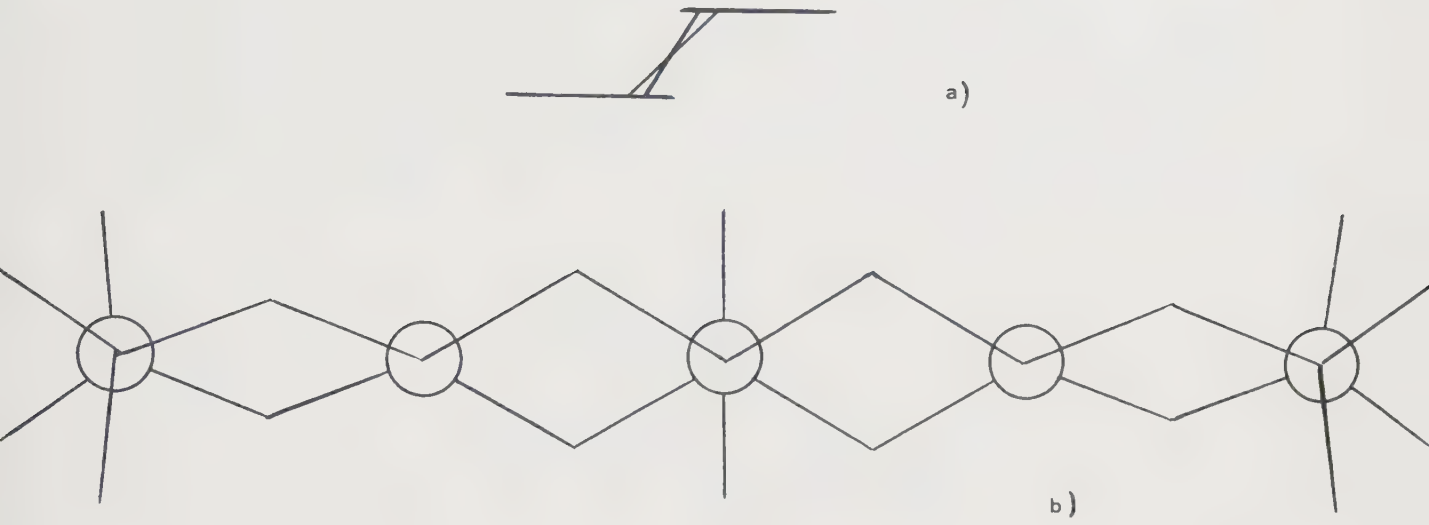


Abb. 39

Das Modell zeigt ferner, dass sich in der mittleren Aethanbindung in Richtung der Pfeile c) (vgl. Abbildung 40) ein Druck auswirkt. Dieser Druck lässt, wie am Modell gemessen wurde, erst nach, wenn sich die C-Atome 6 und 15 einander auf ca. 0,9 Å nähern. Da eine solche Annäherung nicht möglich ist, weicht das System der Kompression durch Verschiebung der C-Atome 6 und 15 in der durch die Pfeile d) angedeuteten Richtung aus (Abb. 40). Die Spannung verschwindet, so-

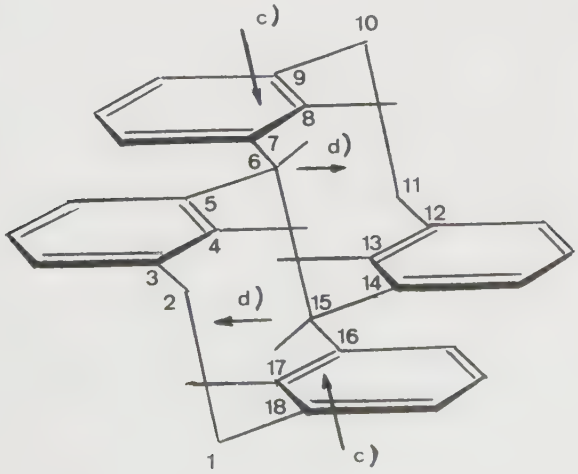


Abb. 40

bald die beiden C-Atome nahezu senkrecht übereinander stehen. Dann allerdings werden die Bindungswinkel $C_5C_6C_{15}$ und $C_{14}C_{15}C_6$ auf fast 90° verkleinert. Dieser Spannung kann die Molekel durch homolytische Aufspaltung der mittleren Aethanbindung ausweichen. Begünstigt wird die Homolyse durch die recht gute Stabilisierung der entstehenden Radikale durch je zwei Phenylreste (Abb. 41). Das entstandene Biradikal reagiert

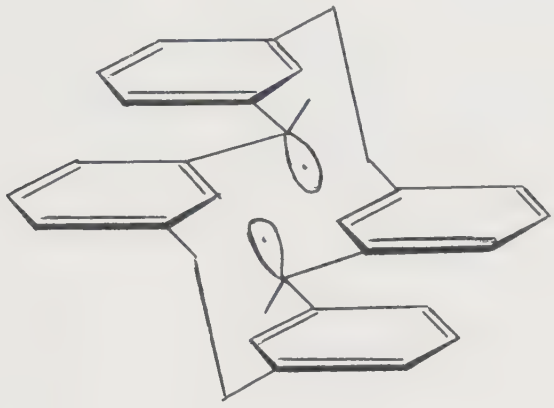


Abb. 41

sehr rasch mit dem Alkalimetall zu einem Di-Anion. Analoges gilt für den Reaktionsverlauf bei der Pyrolyse. Schon nach einseitiger SO_2-Eliminierung scheint sich ein Biradikal zu bilden. Hier muss man als Folgereaktion einen intermolekularen $H^{\cdot}$-Austausch annehmen.

Das verwinkelte Isomere. Die Abbildung 36 auf S. 82 zeigt, dass hier eigentlich keine Spannungen der eben beschriebenen Art auftreten sollten. Die Verknüpfung der beiden Grundeinheiten erfolgt hier axial-aequatorial. Diese beiden Bindungen schliessen einen eher etwas kleineren Winkel als 60° ein. Der zweite intramolekulare Ringschluss ist also gegenüber der Treppenform eher begünstigt, weil sich die beiden miteinander zu verbindenden C-Atome ohne zusätzliche Baeyer-Spannungen auf einen genügend kleinen Abstand nähern können.

Dass auch dieses Isomere nicht isoliert werden konnte, lässt vielleicht auf zu grosse Pitzerspannungen schliessen, die jedoch in unseren Modellen nicht zum Ausdruck kommen.

Zum Schluss sei noch kurz die Stereochemie während der Wurtz-Reaktion betrachtet. Der erste Ringschluss legt die Konfiguration des Endproduktes fest. Es sind zwei Konformationen des Ausgangsmaterials denkbar. Die eine ist gekennzeichnet durch schief-gestaffelte H-Atome in der Aethanbrücke, die andere durch eine vollgestaffelte Anordnung. Wie aus Abbildung 42 hervorgeht, ist die erste Konformation ungünstiger (drei Phenyl-Phenyl-, zwei Phenyl-H und eine H-H-Wechselwirkung). Es ist an-

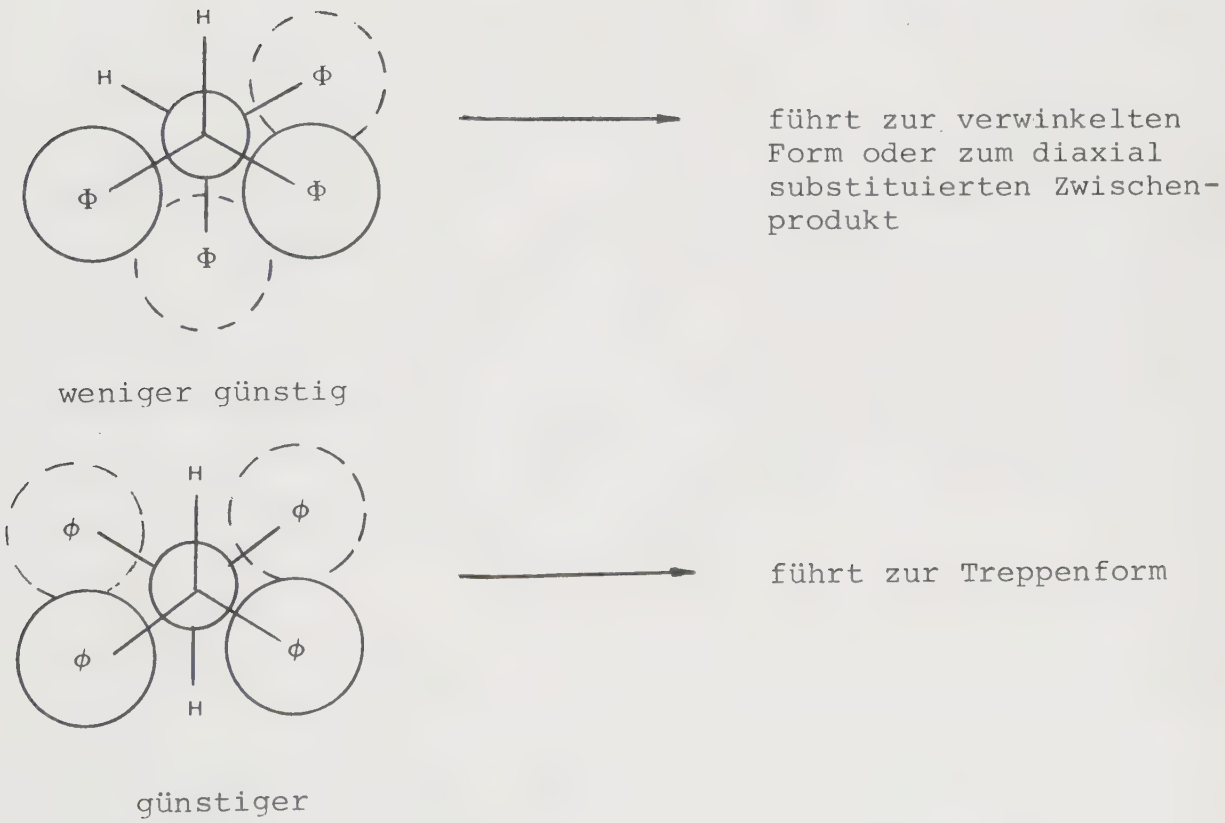


Abb. 42

zunehmen, dass die vollgestaffelte Konformation mit nur zwei Phenyl-Phenyl- und vier Phenyl-H-Wechselwirkungen günstiger ist und bei tiefen Temperaturen vorherrschen wird. Sie führt jedoch zum treppenförmigen Isomeren, dessen Bildung im zweiten Reaktionsschritt erschwert ist. Aus den vorangegangenen Ueberlegungen kann man die folgenden Schlüsse ziehen:

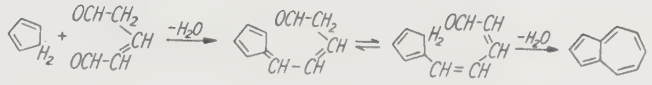
1) Die Bildung des verwinkelten Isomeren ist etwas unwahrscheinlicher, weil dazu eine ungünstige Konformation des Ausgangsmaterials notwendig ist. Die Pitzerspannungen, die in diesem System wirken, kommen im Modell nicht zum Ausdruck.

2) Die bei tiefer Temperatur wahrscheinlich bevorzugt vorliegende, vollgestaffelte Konformation des Ausgangsmaterials führt zu einem Zwischenprodukt mit di-aequatorial angeordneten Substituenten. Der zweite Ringschluss würde zum treppenförmigen Isomeren führen. Das Modell legt nahe, dass in diesem Fall grosse Baeyer-Spannungen die homolytische Aufspaltung der inneren Aethanbrücke fördern.

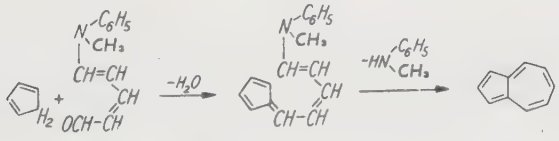
Es scheint, dass aus diesen Gründen in beiden Fällen der zweite Reaktionsschritt vorwiegend intermolekular abläuft und zu dimeren Produkten führt. Es sei noch erwähnt, dass der erste Ringschluss auch derart erfolgen kann, dass im Zwischenprodukt die Substituenten di-axial angeordnet sind. In diesem Falle ist überhaupt keine zweite intramolekulare Reaktion mehr möglich. Die zweite Wurtz-Reaktion kann nur noch mit anderen Molekülen erfolgen und führt zu dimeren Produkten.

4. [2]Metacyclo[2](5,7)azulenophan

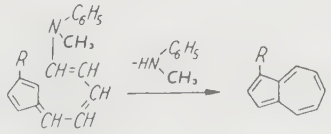
Im Jahre 1955 berichteten ROESLER und KOENIG (75) sowie HAFNER und ZIEGLER (76) über eine neue Azulensynthese. Nach einer Ueberlegung von ZIEGLER sollte sich durch doppelte Kondensation von Cyclopentadien mit Glutacondialdehyd Azulen bilden.



Glutacondialdehyd selber ist nicht stabil. Deshalb liess sich diese einfachste Azulensynthese nicht verwirklichen. Hingegen fand man in 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5, dem sog. ZINCKE-Aldehyd, ein Glutacondialdehyd-Derivat, welches in Gegenwart von Alkali mit Cyclopentadien zu einem Fulven kondensiert, das sich beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 150° unter Abspaltung von N-Methyl-Anilin in Azulen überführen lässt. Der ZINCKE-Aldehyd ist durch Aufspaltung von Pyridiniumsalzen (meist 2,4-Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid) mit N-Methylanilin leicht zugänglich (80-84).

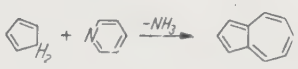


Durch Kondensation substituierter Cyclopentadiene mit dem ZINCKE-Aldehyd und anschliessender Ringschlussreaktion unter Amin-Eliminierung entstehen im 5-Ring substituierte Azulene.

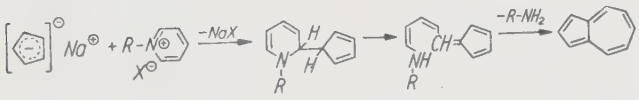


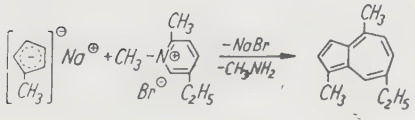
Im 7-Ring substituierte Azulene können durch Umsetzung des Cyclopentadiens mit substituierten ZINCKE-Aldehyden dargestellt werden, doch bereitet die Aufspaltung, insbesondere von mehrfach alkylierten Pyridinhomologen, zu den gewünschten Glutacondialdehyd-Derivaten gewisse Schwierigkeiten.

Die nahe Beziehung des Glutacondialdehyds zum Pyridin erlaubt es, diese Azulen-Synthese rein formal auf eine Kondensation des Pyridins mit Cyclopentadien unter Abspaltung von Ammoniak zurückzuführen.



Eine solche Reaktion konnte in der Tat weitgehend verwirklicht werden. Bei der Umsetzung von N-Alkyl-pyridinium-salzen mit Cyclopentadien-Natrium entsteht das nicht sehr stabile N-Alkyl-2-cyclopentadienyl-1,2-dihydropyridin, welches beim Erhitzen auf ca. 200° in Benzidin Azulen liefert. Diese Azulensynthese erlaubt ebenfalls die Darstellung von sowohl im 5-Ring als auch im 7-Ring substituierten Azulenen aus entsprechend substituierten Cyclopentadienen und Pyridinen.





Eine genaue Beschreibung der Synthese, sowie die Zusammenstellung einer grossen Zahl bereits dargestellter, substituierter Azulene finden sich in der Literatur (77, 78).

Ausserordentlich interessant wäre nun eine Uebertragung dieser Reaktion auf [2]Metacyclo[2](3,5)pyridinophan, mit dem Ziele, [2]Metacyclo[2](5,7)azulenophan zu erhalten. Diese Verbindung enthält ein überbrücktes Azulen, und es ist anzunehmen, dass sie eine dem [2.2]Metacyclophan analoge Struktur besitzt. Hier könnte vermutlich erstmals der Einfluss der Verbiegung eines Azulensystems auf sein Elektronenspektrum untersucht werden.

Einen Ueberblick über die projektierte, vielstufige Synthese gibt die Abbildung 43. Wie man sieht, wurde ein modifizierter Syntheseweg gewählt, der die Isolierung des Fulven-Zwischenproduktes vermeidet und bei welchem das Cyclopentadienyl-1,2-dihydro-pyridin (XXI) direkt in Azulen (XXII) übergeht. Der Grund dafür ist die offenbar nur geringe Reaktivität mehrfach alkylierter Pyridine gegenüber 2,4-Dinitro-chlorbenzol (79).

4.1 2,11-Dithia[3]metacyclo[3](3,5)pyridinophan

Das für diese Synthese benötigte 3,5-Bis-chlormethyl-pyridin wurde auf dem von HOLZRICHTER (86) beschriebenen Weg dargestellt. Die Synthese von ω,ω'-Bis-mercapto-m-xylol wurden ebenfalls nach einer schon bekannten Methode durchgeführt (85). Die Reaktion von 3,5-Bis-chlormethyl-pyridin mit ω,ω'-Bis-mercapto-m-xylol lieferte in guter Ausbeute 2,11-Dithia[3]-

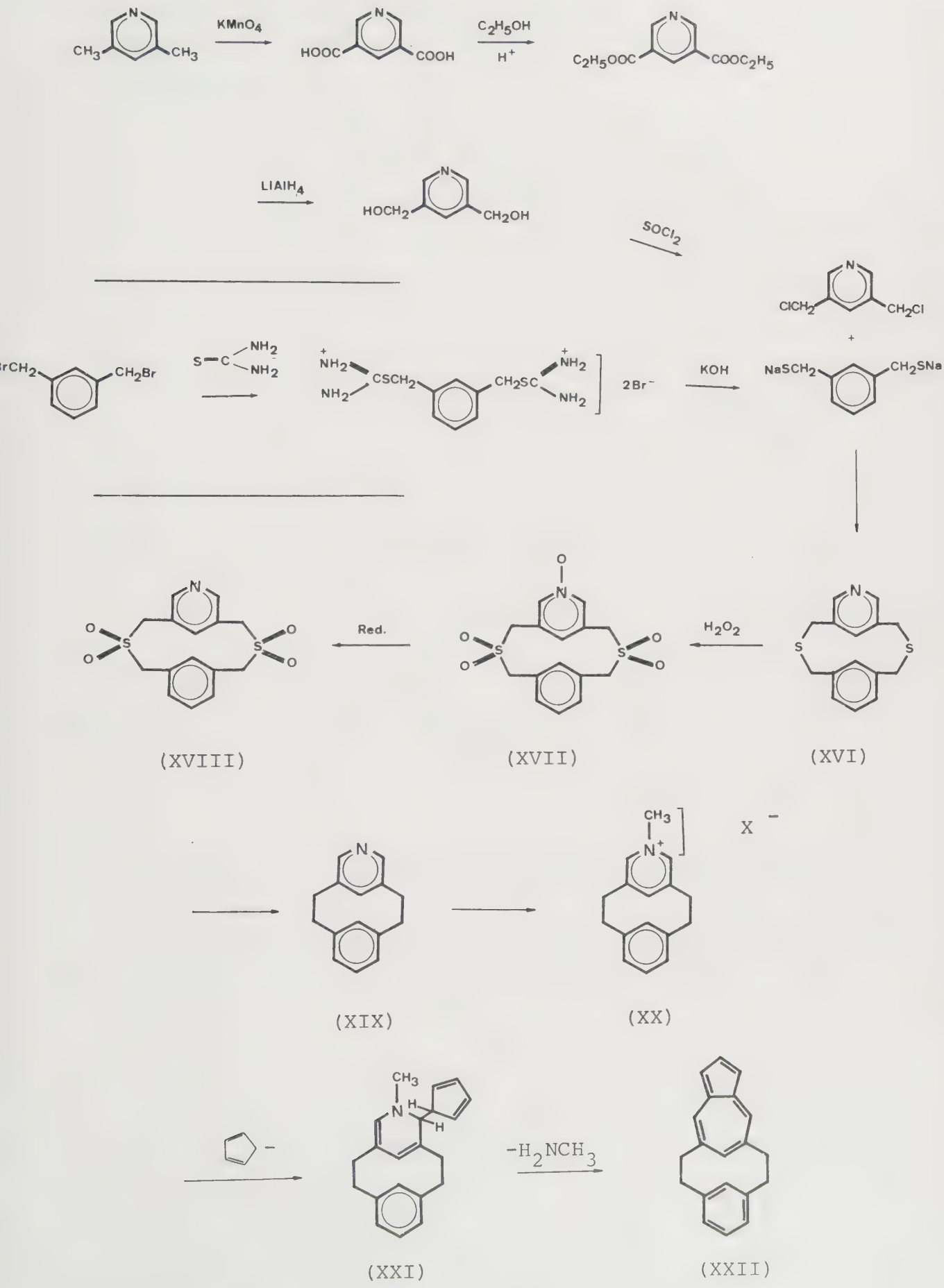
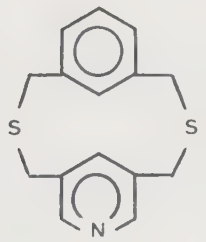

KMnO4
C2H5OH
H+
LIAlH4
SOCl2
KOH
2Br-
Red.
H2O2
(XVIII)
(XVII)
(XVI)
X -
(XIX)
(XX)
-H2NCH3
(XXI)
(XXII)

Abb. 43

metacyclo[3](3,5)pyridinophan. Die massenspektrometrischen Daten dieser neuen Verbindung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
273	100	Molekülion
240	25	M - SH
226	1	M - SCH_3 bzw. CH_2SH
168	10	?
137	19	$CH_3C_6H_4CH_2S$ oder $CH_2C_5H_3NCH_2S$
135	15	?
105	48	$CH_3C_6H_4CH_2$



(XVI)

Das NMR-Spektrum bestätigt die Struktur der Verbindung. Wie aus Abbildung 44 ersichtlich, ist das Molekül offenbar frei beweglich: die Methylenprotonen der aliphatischen Brücke erscheinen als zwei Singulette bei δ 3,77 und 3,80 ppm.

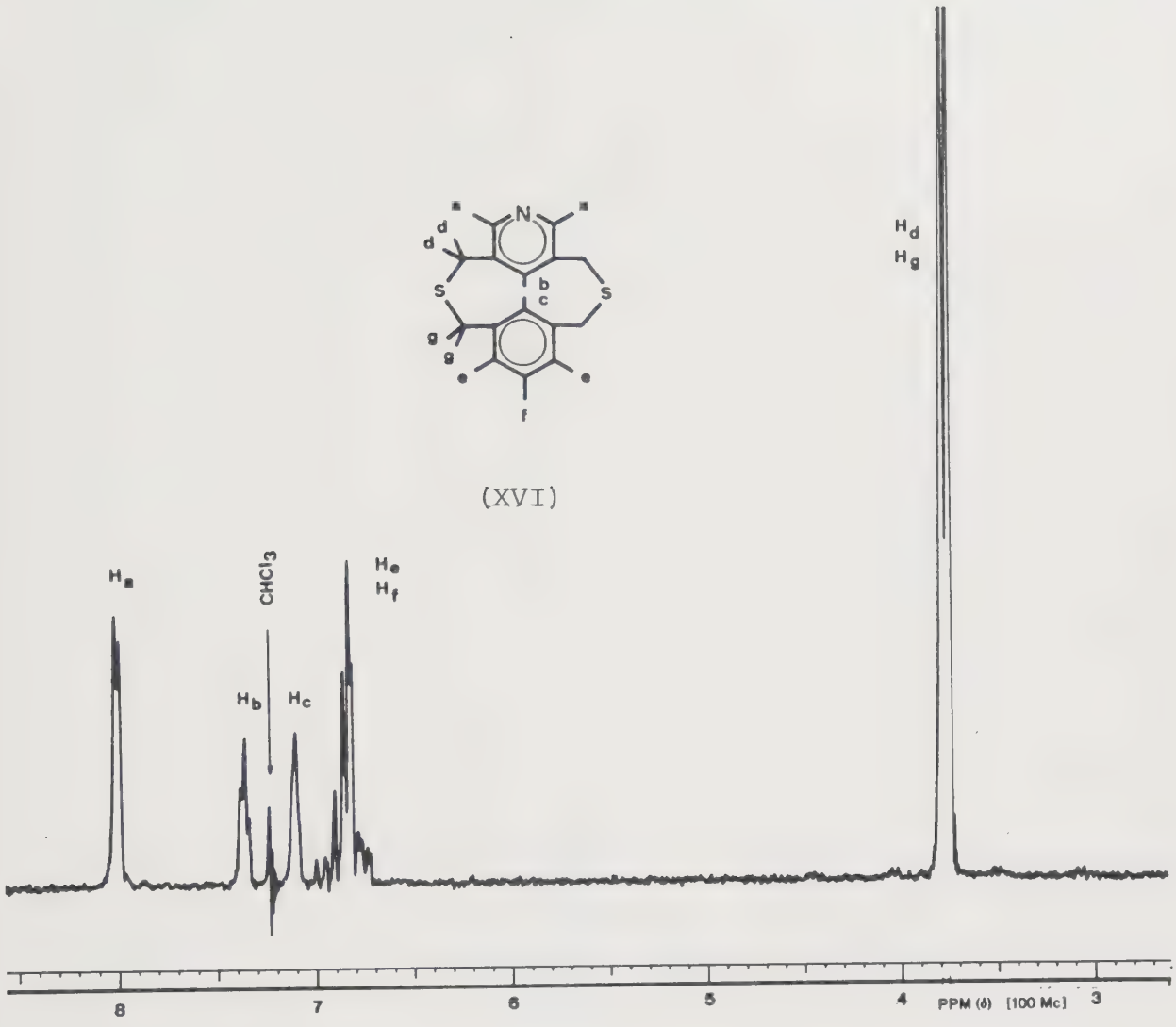


Abb. 44

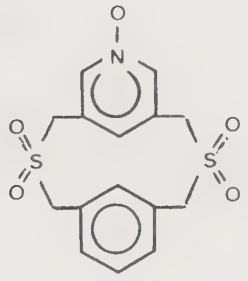
NMR-Spektrum von (XVI) in $CDCl_3$

4.2 2,11-Dithia[3]metacyclo[3](3,5)pyridinophan-S,S'-bis-dioxid-N-oxid

Die Oxidation von (XVI) mit H_2O_2 in Eisessig lieferte (XVII) in quantitativer Ausbeute und in analysenreiner Form. Wegen seiner extremen Schwerlöslichkeit konnten keine spektroskopischen Daten erhalten werden. Den einzigen Hinweis auf die

Struktur der neuen Verbindung liefert das Massenspektrum. Die Art der Fragmentierung geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragment
353	25	Molekülion
337	1	M - O
289	100	M - SO_2
273	12	337 - SO_2
225	24	M - $2SO_2$
224	24	M - $2SO_2$ - H
208	60	M - $2SO_2$ - OH



(XVII)

4.3 Versuche zur Reduktion des N-Oxids

Es wurden mehrere Versuche unternommen, den N-Oxid-Sauerstoff aus (XVII) zu entfernen. Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnte in keinem Falle ein Erfolg erzielt werden. Die einzelnen Versuchsbedingungen sind aus dem experimentellen Teil ersichtlich. Es wurden die folgenden Methoden

eingesetzt: Eisenpulver in Eisessig (87), PCl_3 in $CHCl_3$ (88), PCl_3 ohne Lösungsmittel, SO_2 in Wasser (89) und Zinkstaub in Eisessig (90). Aus keinem der Ansätze konnte das gesuchte Produkt isoliert werden. In allen Fällen wurde (XVII) praktisch überhaupt nicht angegriffen (Massenspektren). Das Problem der partiellen Reduktion von (XVII) sollte bei entsprechendem Arbeits- und Zeitaufwand nicht unlösbar sein. Vor allem müssten ausgedehnte Versuche in den Systemen PCl_5/PCl_3 und $POCl_3/PCl_3$ durchgeführt werden. Diese Untersuchung wird im Zusammenhang mit der Frage nichtebener Azulensysteme Gegenstand einer anderen Promotionsarbeit sein.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Bemerkungen

Für die Aufnahme von Spektren wurden die folgenden Instrumente verwendet:

MS : Atlas Massenspektrometer CH 4 und CH 7
NMR : Varian - HA - 100
IR : Perkin-Elmer 221

Die Schmelzpunkte wurden - wenn nichts anderes vermerkt - mit einem Kofler-Block bestimmt und sind unkorrigiert.

Für die Säulenchromatographie wurde Alox I neutral (Brockmann-Aktivitätsstufe I) oder Alox II neutral verwendet. In einigen Fällen fand Alox für die Trockensäulenchromatographie (Aktivität III) Verwendung. Für Kieselgelsäulen wurde Kieselgel Merck 0,05 - 0,2 mm benutzt. Präparative Dickschichtchromatographie wurde auf Kieselgelplatten (Merck PF 254) durchgeführt. Für die Dünnschichtchromatographie standen Fertigplatten (Merck Antec-Trägerplatten SL 254) zur Verfügung.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und über eine geheizte Kolonne von 1 m Länge destilliert.

Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG, Basel, durchgeführt.

2. Metacyclophano-metacyclophan (VI). Syntheseversuch über eine Wurtz-Reaktion

2.1 Vorversuche

Behandlung von sym-Tetraphenylaethan unter den Bedingungen der Müller-Röscheisen-Reaktion

In einem 500 ml Kolben (gut getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre) werden 100 ml THF, 534 mg Tetraphenylaethylen und ca. 2 g Natrium in kleinen Stücken zusammengegeben. Durch starkes Vibrieren wird die Lösung in Bewegung gehalten. Sobald sie rot ist, wird auf -80° gekühlt. Dann werden 985 mg fein pulverisiertes Tetraphenylaethan dazugegeben und bei -80° bis -70° während 48 Stunden weitervibriert. Nach dieser Zeit wird die Lösung mit wenig Methanol entfärbt, durch Glaswolle filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird in 700 ml Aether aufgenommen und mit 200 ml Wasser längere Zeit geschüttelt. Sobald alles gelöst ist, werden die Phasen getrennt, der Aether neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Es bleiben 1513 mg Rohprodukt zurück (Einwaage total 1519 mg). Dieses wird an einer Säule aufgetrennt.

Säule : Länge 35 cm, Durchmesser 3,5 cm
Adsorbens : 150 g Alox neutral II
Substanz : 1513 mg auf 7,5 g Alox neutral II
Fliessmittel: Fraktion 1 und 2: n-Hexan
Fraktion 3 : CH_2Cl_2
Fraktion 4 : CH_2Cl_2/MeOH (80:20)

Fraktion	ml	mg	Identifikation
1	1190	7	fetthaltige Verunreinigung
2	1840	338	Tetraphenylaethan und Tetraphenylaethylen
3	1200	944	Tetraphenylaethan
4	1000	12	nicht idenfiziert

Behandlung von [2.2]Paracyclophan unter den Bedingungen der Müller-Röscheisen-Reaktion

In einem 500 ml Kolben werden 70 ml THF, 176 mg Tetraphenylaethylen und ca. 1 g Natrium zusammengegeben. Die vollkommen trockene Apparatur steht unter Stickstoffatmosphäre. Sobald die Lösung rot ist, werden weitere 80 ml THF und ca. 2 g Natrium zugegeben. Dann wird auf -80° gekühlt und mit dem Zutropfen einer Lösung von 547 mg [2.2]Paracyclophan in 200 ml THF begonnen. Während der Dauer des Versuches (ca. 120 Stunden) werden insgesamt noch weitere 757 mg Tetraphenylaethylen zugegeben, damit die Lösung immer rot bleibt. Mit wenig Methanol wird entfärbt, durch Glaswolle filtriert und eingedampft. Aufnehmen in Wasser, Abnutschen und Neutralwaschen ergibt nach dem Trocknen 1,43 g Rohprodukt (97 % von 1,48 g). Dieses wird an einer Säule aufgetrennt.

Säule : Länge 35 cm, Durchmesser 3,5 cm
Adsorbens : 150 g Alox neutral II
Füllhöhe: 17,5 cm
Substanz : 1430 mg auf 7,5 g Alox neutral II
Füllhöhe: 1 cm
Fliessmittel: Fraktion 1 bis 6: n-Hexan
Fraktion 7 : CH_2Cl_2

Fraktion	ml	mg	Identifikation
1	100	-	
2	300	8,2	Massenspektrum 210, 212, 208
3	200	24,7	Dihydro-[2.2]Paracyclophan
4	100	13,5	[2.2]Paracyclophan
5	600	407	[2.2]Paracyclophan
6	400	96,8	Tetraphenyläthylen und wenig [2.2]Paracyclophan
7	800	867	Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan

Diskussion der Ergebnisse siehe Kapitel II 3.1.2

2.2 Zwischenprodukte und Wurtz-Reaktion

Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäuredimethylester (I)

500 g Benzoesäure werden in 1400 ml konz. Schwefelsäure gelöst. In die eisgekühlte Lösung werden unter starkem Rühren 200 ml Formaldehyd (40 %) eingetropft. Man lässt das Gemisch 4-5 Tage stehen bis es dunkelbraun gefärbt ist und nicht mehr nach Formaldehyd riecht. Die Mischung wird nun in ein Eis-Wasser-Gemisch (unter zusätzlicher Kühlung von aussen) eingetragen, so dass das Endvolumen ca. 10 lt. beträgt. Aus den zunächst entstandenen braunen Klumpen bilden sich beim Rühren kleinere Partikel von gelber bis grünlicher Farbe, welche sich leicht abnutschen lassen. Das Produkt wird auf der Nutsche annähernd neutralgewaschen und anschliessend im Vakuumtrockenschrank getrocknet (50-60°).

Das getrocknete Rohprodukt wird mit 2000 ml abs. Methanol und 40 ml konz. Schwefelsäure durch 6-stündiges Kochen am Rückfluss verestert, überschüssiges Methanol am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückgebliebene dunkle Oel in 4000 ml Eiswasser getropft. Man extrahiert die wässrige Phase in kleinen Portionen mit zweimal 800 ml Aether, wäscht die organische Phase mit Bicarbonat und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Am Wasserstrahlvakuum destilliert man den Benzoesäuremethylester ab (74-78°/12 mm). Man erhält ca. 160 g dieses Nebenproduktes. Das Hauptprodukt destilliert man nun am Hochvakuum. Es geht bei ca. 145-175°/0,1 mm als leicht gelbliches Oel über (108 g). Es wird zunächst in 200 ml Aether aufgenommen und unter Schütteln gelöst. Beim Schütteln fällt bereits ein Teil in kristalliner Form aus. Eindampfen am Rotationsverdampfer gibt ein leicht gelbliches Pulver, welches aus 130 ml Methanol umkristallisiert wird. Ausbeute: 18,6 %. Smp.: 56-58°. Lit. 64° (67).

$C_{17}H_{16}O_4$	C_{ber}:	71,82	C_{gef}:	71,7
(284,3)	H_{ber}:	5,67	H_{gef}:	5,6

Massenspektrum siehe Kapitel II 3.2.1.

Bis-(3-carbomethoxi-phenyl)-brom-methan (II)

40 g Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäuredimethylester (I) werden in 200 ml frisch destilliertem CCl_4 gelöst und mit 27,4 g N-Brom-Succinimid sowie einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid 3 Stunden am Rückfluss gekocht. (Die Apparatur sowie alle verwendeten Substanzen müssen einwandfrei trocken sein.) Nach dem Erkalten wird filtriert und am Rotationsverdampfer eingedampft. Man erhält 49 g Rohprodukt (Br_{ber} 22.00, Br_{gef} 24.7), welches durch Hochvakuumdestillation gereinigt wird. Es geht bei 209-218°/0,4-0,5 mm als farbloses, zähes Oel (28.0 g) über.

$C_{17}H_{15}BrO_4$	C_{ber} : 56,22	C_{gef} : 54,9
(363,21)	H_{ber} : 4,16	H_{gef} : 4,1
	Br_{ber}: 22,00	Br_{gef}: 22,2

Die Verbindung konnte nicht in kristalliner Form erhalten werden. Sie wurde meist als Rohprodukt in die nächste Reaktion eingesetzt. CCl_4 muss quantitativ entfernt werden, da sonst die Ausbeuten minimal werden!

Benzophenon-3,3'-dicarbonsäuredimethylester (IIb)

Ein kleiner Teil der oben beschriebenen Substanz wird in Alkohol gelöst und kristallisiert im Verlaufe einiger Tage in schönen, farblosen Nadeln mit dem Smp. 123-124° (Tottoli).

$C_{17}H_{14}O_5$	C_{ber} : 68,45	C_{gef} : 68,5	68,2
(298,29)	H_{ber} : 4,73	H_{gef} : 4,9	4,6
	Br_{ber}: 0,00	Br_{gef}: 0,5	0,7

Massenspektrum siehe Kapitel II 3.2.1

Versuch zur säulenchromatographischen Reinigung von (II)

Säule : Länge 42 cm, Durchmesser 1,7 cm
Adsorbens: 150 g Alox neutral II
Füllhöhe 21 cm
Substanz : 1,3 g auf 5,5 g Alox neutral I
Füllhöhe 3 cm

Fraktion	Fliessmittel	ml	mg
1	n-Hexan	2530	-
2	n-Hexan/Essigester 0,5 %	770	-
3	n-Hexan/Essigester 1,0 %	970	91
4	n-Hexan/Essigester 1,0 %	2290	152
5	n-Hexan/Essigester 1,0 %	280	-
6	n-Hexan/Essigester 2,0 %	2350	-
7	n-Hexan/Essigester 5,0 %	670	-
8	n-Hexan/Essigester 5,0 %	715	24
9	n-Hexan/Essigester 5,0 %	1660	-
10	n-Hexan/Essigester 10 %	2670	479
11	n-Hexan/Essigester 20 %	1950	-
12	Methylenchlorid	1250	-
13	Methylenchlorid/Methanol 0,5 %	570	-

Keine der Fraktionen enthält Brom. Fraktion 4 besitzt den Smp. 124-125° und könnte evt. Benzophenon-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester sein*). Ausser der Fraktion 10 wird keine weitere Fraktion identifiziert.

*) C_{gef}: 66,3 %/66,5 %

H_{gef}: 5,4 %/ 5,5 %

Isolierung von Benzhydrol-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (IIa)

Fraktion 10 der auf Seite 102 beschriebenen Säulenchromatographie wird in wenig Alkohol heiss gelöst und heiss mit derselben Menge Wasser versetzt. Aus der Lösung scheiden sich nach langsamem Abkühlen im Laufe einiger Tage grosse, farblose Nadeln aus, welche bei 138-138,5° schmelzen.

$C_{17}H_{16}O_5$	C_{ber}:	67,99	C_{gef}:	67,8
(300,30)	H_{ber}:	5,37	H_{gef}:	5,4

Massen-, NMR- und IR-Spektren siehe Kapitel II 3.2.1.

1,1,2,2-Tetraphenyl-aethan-3',3'',3''',3''''-tetracarbonsäuretetramethylester (III)

26,6 g Benzhydrylbromid-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (II) werden in 150 ml trockenem Aethylacetat gelöst und über ca. 150 g grob gekörntem Zink unter gelegentlichem Umschütteln einige Tage stehengelassen. Es bildet sich allmählich ein milchigweisser Niederschlag. Die milchige Suspension dekantiert man vom Zink und verdampft das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Benzol und Wasser heiss aufgenommen. Die abgetrennte organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es bleiben 19,5 g eines leicht gelblichen Pulvers zurück (93% d.Th.). Die gelbe Verunreinigung kann durch Aufschlämmen des Rohproduktes in wenig Alkohol (heiss) entfernt werden. Nach dem Abkühlen und Abnutschen erhält man ein rein weisses Produkt mit dem Smp. 208-211°. Die Ausbeute beträgt 13,8 g (66 % d.Th.).

$C_{34}H_{30}O_8$	C_{ber}:	72,07	C_{gef}:	71,9
(566,58)	H_{ber}:	5,34	H_{gef}:	5,5

Massen-, NMR- u. IR-Spektren siehe Kapitel II 3.2.1.

3',3'',3''',3''''-Tetrakis-hydroximethyl-1,1,2,2-tetraphenyl-aethan (IV)

13,8 g Tetramethylester (III) werden in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren zu einer Suspension von 3,7 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Tetrahydrofuran bei ca. 30-35° zugetropft. Anschliessend wird über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten tropft man 20 ml Essigester zu, um den Ueberschuss des Reduktionsmittels zu zerstören; anschliessend wird durch vorsichtige Zugabe von 40 ml 10%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Die Mischung wird nun abgenutscht und das klare Filtrat in 4000 ml Wasser gegossen. Ueber Nacht scheidet sich das Produkt in Form eines gelartigen Niederschlages ab. Die permutterglänzenden Schuppen werden abgenutscht und aus 1500 ml Aceton umkristallisiert. Man erhält 6,4 g Produkt mit dem Smp. 250-252° (Koflerblock). Die Kristallform ist charakteristisch: sehr regelmässige, 6-eckige Tafeln.

Der Rückstand von Aluminium- und Lithiumhydroxid wurde einer Heissextraktion unterworfen. Er enthielt lediglich 0,2 g eines sehr unreinen Produktes, welches verworfen wurde.

$C_{30}H_{30}O_4$	C_{ber}:	79,27	C_{gef}:	79,2
(454,54)	H_{ber}:	6,65	H_{gef}:	6,8

Massen-, NMR- und IR-Spektrum siehe Kapitel II 3.2.1.

3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenyl-aethan (V)

6,4 g des Tetrakis-hydroximethyl-tetraphenylaethans (IV) werden in 100 ml Eisessig gelöst und unter Rühren zu 172 ml siedender 33%iger HBr in Eisessig zugetropft. Nach 16-20 Stunden Rühren unter Rückfluss wird die Mischung in viel kaltes Wasser gegossen und nach einiger Zeit abgenutscht. Man erhält

9,7 g Rohprodukt, welches über eine Säule aufgetrennt wird.

Säule	:	Länge 100 cm, Durchmesser 4 cm
Adsorbens	:	500 g Alox neutral II (trocken eingefüllt). Füllhöhe: 43 cm
Substanz	:	9,7 g Rohprodukt auf 50 g Alox neutral II Füllhöhe: 4,5 cm
Fliessmittel:		Methylenchlorid

Man beschickt die Säule mit dem trockenen Adsorbens und der Substanz und tropft dann vorsichtig das Fliessmittel auf die Säule. Das Tetrakis-brommethyl-tetraphenyl-aethan (V) wird mit 650 ml Methylenchlorid eluiert und dann der Rest der Substanz mit 3000 ml Methylenchlorid/Methanol 80:20 von der Säule heruntergewaschen. Man erhält auf diese Weise 1,5 g reines Tetrakis-brommethyl-tetraphenyl-aethan, welches aus wenig Benzol umkristallisiert wird (Smp. 214-215°).

Die restliche Substanz (5-6 g) wird wieder analog der obenstehenden Vorschrift mit HBr-Eisessig behandelt und auf eine Säule gebracht. Dreimaliges Wiederholen dieses Vorgehens liefert schliesslich 3,8 g reines Produkt.

$C_{30}H_{26}Br_4$	C_{ber}:	51,03	C_{gef}:	51,7/51,6
(706,17)	H_{ber}:	3,71	H_{gef}:	3,8/ 3,9
	Br_{ber}:	45,26	Br_{gef}:	44,9

Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 3.2.1.

Wurtz-Reaktion mit 3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenyl-aethan (V)

Apparatur: 1,5 lt Kolben mit Kühler (als Kamin), Stickstoff-Einleitungsrohr mit Quecksilber-Ueberdruckventil, Tropftrichter, Einfüllstutzen, Vibromischer, Aceton-Trockeneis-Bad.

Es werden vorgelegt: 700 mg Tetraphenylaethylen in 200 ml THF und 2,8 g Natrium. Nach ca. 1,5 Stunden ist die Lösung rot. Es werden weitere 800 ml THF, 1,4 g Tetraphenylaethylen und ca. 7 g Natrium zugegeben. Dann wird auf -80° gekühlt, wobei die Lösung nach einiger Zeit dunkelblau wird. Ca. eine Stunde später wird mit der Zugabe einer Lösung von 3 g (V) in 150 ml THF begonnen. Es wird jeweils nach ca. 45 Minuten so viel zugetropft, dass die Lösung ihre tiefblaue Farbe gerade noch behält. Auf diese Weise ist die Reaktion in etwa 24 Stunden beendet. Die Lösung wird mit 5 ml Methanol entfärbt und auf Zimmertemperatur gebracht. Um das überschüssige Natrium zu entfernen, filtriert man durch Glaswolle. Dann trennt man Natriumbromid durch Abnutschen mit Hilfe von viel Hyflo ab. Nach Eindampfen der klaren Lösung und Neutralwaschen des Rückstandes mit Wasser erhält man 3,3 g Rohprodukt, welches auf einer Säule getrennt wird.

2.3 Trennung des Rohproduktes

Säule : Länge 40 cm, Durchmesser 3,5 cm
Adsorbens: 260 g Alox neutral II
Füllhöhe: 28,5 cm
Substanz : 3150 mg auf 10 g Alox neutral II
Füllhöhe: 1,5 cm

Fraktion	Fliessmittel	ml	mg
1	n-Hexan	3180	460
2	n-Hexan	5240	1431
3	n-Hexan/Essigester 1 %	800	-
4	n-Hexan/Essigester 1 %	280	53
5	n-Hexan/Essigester 1 %	570	98
6	n-Hexan/Essigester 1 %	580	67
7	n-Hexan/Essigester 1 %	550	-
8	n-Hexan/Essigester 1 %	7790	305
9	n-Hexan/Essigester 1 %	1750	13
10	CH_2Cl_2/CH_3OH 80:20	130	*)
11	CH_2Cl_2/CH_3OH 80:20	830	323

*) verlorengegangen

Fraktion 1 enthält Tetraphenylaethylen und sehr wenig Tetraphenylaethan u. [1.2.1.2]Metacyclophan (DC).
Fraktion 2 ist ein Gemisch von Tetraphenylaethan und [1.2.1.2]-Metacyclophan (DC).
Fraktion 4-11. Diese Fraktionen enthalten u.a. höhere Massen, die verschiedenartigen Dimeren zugeordnet werden können (siehe Kapitel II 3.2.4).

Trennung von Tetraphenylaethan und [1.2.1.2]Metacyclophan (IX)

Auf zwei Dickschichtplatten (100 x 20 cm, Silicagel, Schichtdicke ca. 1 mm) werden insgesamt 353 mg des Gemisches in Methylenchlorid aufgetragen. Die Platten werden mit 2 % Essigester in n-Hexan 2 mal entwickelt. Unter UV zeigen sich zwei deutlich getrennte Fraktionen, die abgekratzt und mit Methylenchlorid/

Methanol 80:20 eluiert werden. Man erhält:

[1.2.1.2]Metacyclophan	(grösserer R_f):	59 mg
Tetraphenylaethan	(kleinerer R_f):	258 mg
		317 mg (90 %)

Die Fraktion 2 der S. 107 beschriebenen Säule besteht somit zu 18 % aus [1.2.1.2]Metacyclophan (IX). Dieses wird aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die weissen Blättchen schmelzen bei 95-96°C.

$C_{30}H_{28}$	C_{ber}:	92,74	C_{gef}:	92,4
(388,52)	H_{ber}:	7,26	H_{gef}:	7,4

Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 3.3.2.1.

3. Synthese von [1.2.1.2]Metacyclophan (IX)

3.1 Zwischenprodukte und Wurtz-Reaktion

3,3'-Bis-hydroximethyl-diphenylmethan (VII)

20 g 3,3'-Diphenylmethan-dicarbonsäuredimethylester (I) werden in 250 ml abs. Aether gelöst und unter Rühren so zu einer Suspension von 5,3 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml abs. Aether zugetropft, dass die Lösung immer leicht siedet. Dann wird 2 Stunden am Rückfluss weitergerührt. Hierauf tropft man 10 ml Essigester zu und rührt eine weitere halbe Stunde. Durch vorsichtiges Zutropfen von 50 ml 10%iger Schwefelsäure wird hydrolysiert. Man trennt die organische Phase von der wässrigen ab, wäscht mit gesättigtem Natriumbicarbonat

und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Aether ab. Es bleiben 16 g eines farblosen, öligen Produktes zurück, welches dünnschichtchromatographisch einheitlich ist (Silicagel; n-Hexan/Essigester 50:50). Die Ausbeute ist quantitativ.

3,3'-Bis-chlormethyl-diphenylmethan (VIII)

15,8 g 3,3'-Bis-hydroximethyl-diphenylmethan (VII) in 50 ml Benzol werden unter Kühlung zu 200 ml Thionylchlorid gegeben und dann am Rückfluss 3 Stunden gekocht. Der Ueberschuss an Thionylchlorid und das Benzol werden dann am Rotationsverdampfer entfernt. Es bleiben 17,6 g eines dunklen Oeles zurück, welches im Hochvakuum destilliert wird (145-155°/0,02-0,03 mm). Die Ausbeute beträgt 8,8 g (48 % d.Th.).

$C_{15}H_{14}Cl_2$	C_{ber}:	67,94	C_{gef}:	68,9
(265,18)	H_{ber}:	5,32	H_{gef}:	5,6
	Cl_{ber}:	26,74	Cl_{gef}:	25,8

Wurtz-Reaktion mit 3,3'-Bis-chlormethyl-diphenylmethan (VIII)

14,5 g (VIII) werden in 250 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. In einem 1,5 l-Kolben mit Kamin, Stickstoffeinleitungsrohr und Vibrator werden 0,2 g Tetraphenylaethylen in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. In diese Lösung werden unter Stickstoff 2 g fein zerschnittenes Natrium gegeben und mit einem Glasstab zerquetscht. Sobald die Lösung beständig rot bleibt, werden weitere 400 ml Tetrahydrofuran und 5 g Natrium zugegeben. Dann wird im Aceton-Trockeneisbad auf -75° abgekühlt. Während der ganzen Zeit wird die Mischung intensiv vibriert. Man wartet, bis die Lösung eine beständige blaue Farbe angenommen hat und

beginnt dann mit dem Zutropfen der Lösung von (VIII). Man tropft von Zeit zu Zeit so viel zu, dass die Lösung gerade farblos wird und wartet mit der nächsten Zugabe bis die blaue Farbe wieder beständig ist. Die Reaktionszeit beträgt bei diesem Verfahren fast 240 Stunden. In dieser Zeit werden mehrmals neues Natrium (insgesamt ca. 20 g) sowie neues Tetraphenylaethylen (insgesamt ca. 3 g) zugegeben. Wenn alles Edukt zugegeben ist, lässt man die wieder blau gewordene Lösung noch 5 Stunden weiterreagieren, entfärbt sie dann mit Methanol und vibriert sie noch eine Stunde bei Zimmertemperatur. Zur Entfernung des überschüssigen Natriums wird durch Glaswolle filtriert. Abnutschen mit Hilfe von Hyflo liefert eine klare, von Kochsalz freie Lösung, welche am Rotationsverdampfer eingedampft wird. Der Rückstand wird in H_2O aufgenommen und auf einer Nutsche neutralgewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 17 g Rohprodukt, welches an einer Säule aufgetrennt wird.

3.2 Auftrennung des Rohproduktes der Wurtz-Reaktion

Säule	:	Länge 100 cm, Durchmesser 4 cm
Adsorbens	:	800 g Alox neutral II
		Füllhöhe: 74,5 cm
Substanz	:	17 g adsorbiert an 50 g Alox neutral II
		Füllhöhe: 7 cm
Fliessgeschwindigkeit	:	ca. 150 ml/Stunde

Frakt.	Fliessmittel	ml	mg	Identifikation
1	n-Hexan	2270	1460	lin. Monomerex (XI)
2	n-Hexan	2940	93	Tetraphenylaethylen
3	n-Hexan	5620	4662	Tetraphenylaethan + cycl. Dimeres (IX)
4	n-Hexan	13920	5875	Tetraphenylaethan
5	n-Hexan n-Hexan/AcOEt *) 0,5 %	2310 3380	} 23	nicht identifiziert
6	n-Hexan/AcOEt 1,0 %	560	500	lin. Trimeres (XII)
7	n-Hexan/AcOEt 1,0 %	420	767	cycl. Trimeres (X)
8	n-Hexan/AcOEt 1,0 %	8970	1503	lin. Tetrameres cycl. Tetrameres lin. Pentameres cycl. Pentameres
9	CH_2Cl_2/MeOH 80:20	1000	1548	keine identifizierte Substanzen, sehr komplexes Gemisch

*) AcOEt = Essigsäure-aethylester

Identifikation der Fraktionen

Fraktion 1: Massenspektrum, Analyse, NMR-Spektrum (Kap. II 3.3.2.3)

2: Dünnschichtchromatographie

3: Dünnschichtchromatographie, Dickschichtchromatographie und Massenspektroskopie der Dickschichtfraktionen, NMR, Analyse (Kap. II 3.3.2.1)

4: Dünnschichtchromatographie

6: Massenspektrum, Analyse, NMR-Spektrum (Kap. II 3.3.2.3)

7: Massenspektrum, NMR-Spektrum, Analyse (Kap. II 3.3.2.2)

8: Massenspektrum der Gesamtfraktion. Die einzelnen Verbindungen konnten nicht rein erhalten werden (Kap. II 3.3.2.4).

Versuche zur säulenchromatographischen Trennung von Tetraphenylaethylen und [1.2.1.2]Metacyclophan (IX)

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, um die beiden Verbindungen säulenchromatographisch voneinander zu trennen. Es gelang jedoch in keinem Falle eine vollständige Trennung, sondern bestenfalls eine gewisse Verschiebung der beiden Substanzmaxima bei der Elution, wie die Dünnschichtchromatogramme der Fraktionen zeigten. Einer der Versuche ist nachfolgend näher beschrieben:

Säule : Länge 60 cm, Durchmesser 4 cm
Adsorbens : 450 g Alox neutral I
Füllhöhe: 33 cm
Substanz : 4662 mg (Frakt. 3 der S. 111 beschriebenen Säule) adsorbiert an 15 g Alox neutral I
Füllhöhe: 1,6 cm
Fliessmittel: n-Hexan (Fraktionen 1-3)
CH_2Cl_2/MeOH 80:20 (Fraktion 4)

Fraktion	ml	mg	Identifikation
1	16730	1750	Tetraphenylaethan
2	1560	220	Tetraphenylaethan + wenig [1.2.1.2]Metacyclophan (IX)
3	7550	1000	gleiche Zusammensetzung
4	1000	2250	gleiche Zusammensetzung

Die einzelnen Fraktionen wurden durch Dünnschichtchromatographie identifiziert.

Ausser der oben beschriebenen Säule wurden noch folgende Versuche zur Trennung der beiden Substanzen unternommen:
1. Alox neutral (III) mit n-Hexan/Essigester-Gemischen
2. Alox neutral für Trockensäulenchromatographie mit n-Hexan

3. Alox neutral (I) mit n-Hexan/Essigester-Gemischen
4. Silicagel mit n-Hexan/Essigester-Gemischen
In keinem Falle konnte eine Trennung erreicht werden.

Darstellung einer grösseren Menge [1.2.1.2]Metacyclophan (IX)

3130 mg des Gemisches (Tetraphenylaethan + [1.2.1.2]Metacyclophan) werden gelöst in 80 ml CH_2Cl_2 und auf 20 Silicagel-Dickschichtplatten (1 mm Schicht; 100 cm x 20 cm) aufgetragen. Zweimaliges Entwickeln mit n-Hexan/Essigester (98:2) ergibt dasselbe Bild wie früher. Abkratzen und Extraktion liefert reines [1.2.1.2]Metacyclophan (1670 mg) mit dem Smp. 96-98°C.

$C_{30}H_{28}$	C_{ber}:	92,74	C_{gef}:	92,7
(388,52)	H_{ber}:	7,26	H_{gef}:	7,3

Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 3.3.2.1.

Isolierung von [1.2.1.2.1.2]Metacyclophan (X)

Die Fraktion 7 (Säule zur Auftrennung des Rohproduktes aus der Wurtz-Reaktion) wird umkristallisiert aus Alkohol. Die Verbindung bildet äusserst feine und sehr lange Nadeln.
Die Substanz hat einen Smp. von 140-141°.

$C_{45}H_{42}$	C_{ber}:	92,74	C_{gef}:	92,5
(582,79)	H_{ber}:	7,26	H_{gef}:	7,4

Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 3.3.2.2.

Identifikation von m,m'-Ditolylmethan (XI)

Die Fraktion 1 der auf Seite 111 beschriebenen Säule wird ohne weitere Reinigung analysiert. Die Werte entsprechen den für m,m'-Ditolylmethan erwarteten.

$C_{15}H_{16}$	C_{ber}:	91,78	C_{gef}:	91,6
(196,28)	H_{ber}:	8,22	H_{gef}:	8,2

Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 3.3.2.3.

Identifikation des linearen Trimeren (XII)

Die Fraktion 6 der auf Seite 111 beschriebenen Säule zeigt Analysenwerte, die von den für das lineare Trimere berechneten Zahlen etwas abweichen.

$C_{45}H_{44}$	C_{ber}:	92,41	C_{gef}:	91,1/91,0
(584,8)	H_{ber}:	7,59	H_{gef}:	7,3/ 7,4

Die Identifikation mit physikalischen Methoden ist aber eindeutig.
Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 3.3.2.3.

4. Metacyclophano-metacyclophan. Syntheseversuch über eine Bis-Sulfon-Pyrolyse

4.1 Zwischenprodukte

2,12-Dithia-4:6,8:10,14:16,18:20-tetrabenzo-bicyclo[9.9.0]-eicosa-4,8,14,18-tetraen (XIII)

3,5 g 3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenylaethan werden in 250 ml Benzol gelöst. 2,4 g $Na_2S.9H_2O$ werden mit 15-20 ml Wasser übergossen und die entstandene Lösung mit Alkohol auf 250 ml verdünnt.

Die beiden Lösungen werden gleichzeitig unter Rühren in 500 ml siedendes Aethanol eingetropft (4-6 Stunden) und danach während weiteren 12 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt, und der Rückstand im Heissextraktor mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Chloroforms verbleiben 2 g Rohprodukt, welches an einer Säule aufgetrennt wird.

Säule : Länge 40 cm, Durchmesser 3,5 cm
Adsorbens : 200 g Alox neutral II
Füllhöhe: 21,5 cm
Substanz : 2 g adsorbiert an 10 g Alox neutral II
Fliessmittel: Benzol

Fraktion	ml	mg
1	100	4
2	100	18
3	100	1400
4	100	208
5	100	58
6	100	17

Die Fraktionen 3 und 4 erweisen sich als dünnschichtchromatographisch einheitlich (Silicagel: Benzol oder Methylen/Methanol 95:5). Die Substanz fällt beim Eindampfen am Rotationsverdampfer zuerst ölig an, wird dann aber sehr schnell unter Bildung eines voluminösen Schaumes fest.

$C_{30}H_{26}S_2$	C_{ber}:	79,96	C_{gef}:	79,9
(450,66)	H_{ber}:	5,82	H_{gef}:	6,1
	S_{ber}:	14,23	S_{gef}:	13,7

Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 3.4.1.1.

2,12-Dithia-4:6,8:10,14:16,18:20-tetrabenzo-bicyclo-[9.9.0]-eicosa-4,8,14,18-tetraen (XIV)

200 mg des Bis-Sulfids (XIII) werden heiss in 75 ml Eisessig gelöst. Man gibt 5 ml 35%iges Wasserstoffperoxid zu und hält die Temperatur während 5 Stunden auf 80°. Nach dem Abkühlen wird am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand in Alkohol suspendiert und dann abgenutscht. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen bleiben 185 mg (XIV) (80 % d.Th.).

$C_{30}H_{26}S_2O_4$	C_{ber}:	70,01	C_{gef}:	68,4/68,7
(514,66)	H_{ber}:	5,09	H_{gef}:	5,1/ 5,1

Eine Reinigung durch Umkristallisation oder durch chromatographische Methoden scheiterte an der extremen Schwerlöslichkeit der Verbindung.

Massenspektrum siehe Kapitel II 3.4.1.2.

4.2 Pyrolyse des Bis-Sulfons (XIV)

Pyrolyse bei 500°: Nach 5 Stunden bei 500° ist praktisch die ganze Substanz verkohlt.

Pyrolyse bei 400°: Ca. 100 mg des Bis-Sulfons werden während 5 Stunden auf 400° erhitzt (Glührörchen im Sublimationsrohr). Der braune Rückstand und das gelbe Destillat werden mit Methylenchlorid aufgenommen und nach Filtration eingedampft. Es bleiben 42 mg Rohprodukt zurück. Auf einer Säule (Silicagel, 50 g) wird versucht, das Produkt aufzutrennen. Diskussion der Resultate siehe Kapitel II 3.4.2.

Pyrolyse bei 350° unter Vakuum: Eine kleine Probe des Bis-Sulfons wird bei 0,01 mm Hg während 5 Stunden auf 350° erhitzt. Es sublimiert ein weisses Produkt in die kühlen Zonen des Rohres. Dieses wird dickschichtchromatographisch in 5 Fraktionen aufgetrennt (Silicagelschicht, Entwickeln mit Methylenchlorid). Diskussion siehe Kapitel II 3.4.2.

5. [2]Metacyclo[2](5,7)azulenophan

ω,ω'-Bis-mercapto-m-xylol

50 g ω,ω'-Dibrom-m-xylol werden auf einmal zu einer siedenden Lösung von 29 g Thioharnstoff in 150 ml Aethanol gegeben und ohne Heizung über Nacht stehen gelassen. Die Hauptmenge des Isothiouroniumbromides kristallisiert aus und wird abgenutscht. Durch Einengen der Mutterlauge und weitere Kristallisation erhält man insgesamt 71 g weisse Kristalle (97 % d.Th.).

20 g dieses Salzes werden in 100 ml KOH (85 %) 5 Stunden lang am Rückfluss erhitzt, nach dem Erkalten mit einer Schicht Aether bedeckt und vorsichtig unter Eiskühlung mit einer Mischung

von 42 ml konz. Schwefelsäure in 80 ml Wasser angesäuert. Die Mischung wird mit 500 ml Aether ausgezogen, die organische Phase mit Bicarbonatlösung und Wasser neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Aether am Rotationsverdampfer entfernt. Es bleiben 7,6 g eines farblosen öligen Produktes zurück (85 % d.Th.), welches ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt wird.

2,11-Dithia[3]metacyclo[3](3,5)pyridinophan (XVI)

(Das für diese Synthese verwendete 3,5-Bis-chlormethyl-pyridin wurde auf dem von HOLZRICHTER (Dissertation Universität Bern, 1969) beschriebenen Wege dargestellt.)

6 g 3,5-Bis-chlormethyl-pyridin werden in 170 ml Aethanol/Benzol (4:1) und 5,8 g ω,ω'-Bis-mercapto-m-xylol und 2,73 g NaOH in 170 ml 90%igem wässrigem Alkohol gelöst.

Die beiden Lösungen werden während 8 Stunden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern in 1000 ml gerührtes, siedendes Aethanol eingetropft. Anschliessend wird noch 12 Stunden am Rückfluss weitergerührt, am Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand im Heissextraktor mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Der nach dem Einengen des Chloroforms zurückbleibende Rückstand (9 g) wird an Alox chromatographiert.

Säule	:	Länge 100 cm, Durchmesser 4 cm
Adsorbens:		600 g Alox neutral II
		Füllhöhe: 53 cm
Substanz	:	9 g adsorbiert an 50 g Alox neutral II
		Füllhöhe: 4,6 cm

Mit steigenden Konzentrationen von Methylenchlorid in Benzol, und schliesslich mit reinem Methylenchlorid können insgesamt

6,15 g praktisch reines Produkt eluiert werden, was einer Ausbeute von 66 % d.Th. entspricht. Es wird durch Kristallisation aus Aethanol weiter gereinigt und hat einen Schmelzpunkt von 168-170° (Tottoli).

$C_{15}H_{15}NS_2$	C_{ber}:	65,89	C_{gef}:	65,7
(273,42)	H_{ber}:	5,53	H_{gef}:	5,6
	N_{ber}:	5,12	N_{gef}:	5,1
	S_{ber}:	23,45	S_{gef}:	23,1

Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 4.

2,11-Dithia[3]metacyclo[3](3,5)pyridinophan-S,S'-dioxid-N-oxid (XVII)

1 g (XVI) wird in 50 ml Eisessig gelöst, mit 5 ml 35%igem H_2O_2 versetzt und 5 Stunden bei 80° gehalten. Während der Reaktion fällt ein weisses Produkt aus, welches abgenutscht wird (0,7 g). Die Mutterlauge wird einrotiert, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und abgenutscht. Nach Waschen mit Alkohol und Aether wird getrocknet. Die totale Ausbeute beträgt 1,3 g (100 % d.Th.).

$C_{15}H_{15}NS_2O_4$	C_{ber}:	50,98	C_{gef}:	51,0
(353,42)	H_{ber}:	4,28	H_{gef}:	4,3
	N_{ber}:	3,96	N_{gef}:	4,0

Massen- und NMR-Spektrum siehe Kapitel II 4.

Versuche zur Reduktion von (XVII)

Versuch 1: 200 mg (XVII) werden in 50 ml Eisessig mit 1 g Eisenpulver 3 Stunden bei 90° gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und mit NaOH alkalisch gestellt. Der schwarze Rückstand wird abgenutscht, doch gelingt es nicht, das organische Material vom Eisen zu trennen.

Versuch 2: 350 mg (XVII) werden in 20 ml $CHCl_3$ suspendiert und mit 0,21 ml PCl_3 während 1 Stunde auf 70-80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgenutscht und getrocknet. Das Massenspektrum zeigt, dass das Ausgangsmaterial nicht angegriffen wurde.

Versuch 3: 350 mg (XVII) werden suspendiert in 100 ml Wasser. In die kochende Lösung leitet man während sechs Stunden einen leichten Strom von SO_2 ein. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und getrocknet. Das Produkt ist reines (XVII).

Versuch 4: 200 mg (XVII) werden in Eisessig mit einem Ueberschuss an Zinkstaub längere Zeit gekocht. Nach dem Abnutschen wird versucht, die organische Substanz am Heissextraktor mit EtOH vom Zink abzutrennen. Das extrahierte Produkt zeigt im Massenspektrum keine identifizierbare Molekülionen.

Versuch 5: 300 mg (XVII) werden mit 25 ml PCl_3 über Nacht ohne Lösungsmittel am Rückfluss gekocht. Die Substanz löst sich nicht. Nach dem Erkalten wird am Rotationsverdampfer eingedampft. Im Massenspektrum zeigt sich neben dem Ausgangsmaterial auch sehr wenig Reduktionsprodukt.

IV. Z U S A M M E N F A S S U N G

Es wird über Versuche zur Synthese des stereochemisch interessanten 3:5,7:9,12:14,16:18-Tetrabenzo-bicyclo[8.8.0]-octadeca-3,7,12,16-tetraens ("Metacyclophano-metacyclophan") berichtet.

Das über mehrere Stufen aufgebaute 3',3'',3''',3''''-Tetrakis-brommethyl-1,1,2,2-tetraphenyl-aethan ergibt bei der Wurtz-Reaktion überraschenderweise [1.2.1.2]Metacyclophan und dimere Verbindungen. [1.2.1.2]- und [1.2.1.2.1.2]Metacyclophan werden auch gezielt auf einem anderen Wege dargestellt.

Die beobachtete Aufspaltung der mittleren CC-σ-Bindung im 1,1,2,2-Tetraphenylaethan-derivat kann auch bei der Pyrolyse von 2,12-Dithia-4:6,8:10,14:16,18:20-tetrabenzo-bicyclo-[9.9.0]eicosa-4,8,14,18-tetraen-S,S'-bis-dioxid eindeutig nachgewiesen werden. Es entstehen - je nach Pyrolysetemperatur - [1.2.1.2]Metacyclophan und 2-Thia[3.1.2.1]metacyclophan-S-dioxid.

Der Einfluss von Spannungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Systems wird eingehend diskutiert. Anhand von Modellbetrachtungen wird versucht, die überraschenden Aufspaltungsreaktionen zu erklären. Sie werden auf das Zusammenwirken von ungewöhnlich hohen Baeyerspannungen mit der guten Stabilisierung der entstehenden Radikale bzw. Anionen zurückgeführt.

Als Beitrag zur Synthese eines überbrückten, nichtebenen Azulens wird 2,11-Dithia[3]metacyclo[3]pyridinophan-S,S'-bis-dioxid-N-oxid dargestellt.

V. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1 J.M. Robertson & J.G. White, J.chem.Soc. 607 (1945)

2 J.W. Cook, Ann.Rept.Progr.Chem. 39, 173 (1942)

3 A.O. McIntosh, J.M. Robertson & V. Vand, Nature 169, 322 (1952)

4 C.J. Brown, J.chem.Soc. 3278 (1953)

5 C.J. Brown & A.C. Farthing, Nature 164, 915 (1949)

6 C.J. Brown, J.chem.Soc. 3265 (1953)

7 A.W. Hanson, Acta Cryst. 15, 956 (1962)

8 W.S. Lindsay, P. Stokes, L.G. Humber & V. Boekelheide, J.Am.chem.Soc. 83, 943 (1961)

9 R.H. Mitchell & V. Boekelheide, J.Am.chem.Soc. 92, 3510 (1970)

10 C.L. Coulter & K.N. Trueblood, Acta Cryst. 16, 667 (1963)

11 D.J. Cram, Whryght Air Developement Center-Technical Report 56-540

12 K.C. Dewhirst & D.J. Cram, J.Am.chem.Soc. 80, 3115 (1958)

13 Ch. Jutz & R. Kirchlechner, Angew.Chem. 78, 493 (1966)

14 F. Vögtle & P. Neumann, Tetrahedron 60, 5329 (1969)

15 B.H. Smith, "Bridged Aromatic Compounds" (New York-London 1964)

16 E.C.S. Jones & J. Kenner, J.chem.Soc. 1842 (1931)

17 Rodger W. Griffin Jr., Chem.Rev. 63, 45 (1963)

18 D.J. Cram & N.L. Allinger, J.Am.Ch.Soc. 77, 6289 (1955)

19 M.M. Pellegrin, Rec.trav.chim. 18, 457 (1899)

20 W. Baker, J.F.W. McOmie & J.M. Norman, Chem.and Ind. 77 (1950)

21 W. Baker, J.F.W. McOmie & J.M. Norman, J.chem.Soc. 1114 (1951)

22 D.J. Cram & L.A. Singer, J.Am.chem.Soc. 85, 1084 (1963)

23 H.R. Blattmann, D. Menche, E. Heilbronner, R.J. Molyneux & V. Boekelheide, J.Am.chem.Soc. 87, 130 (1965)

24 N.L. Allinger, M.A. DaRooge & R.B. Hermann, J.Am.chem.Soc. 83, 1974 (1961)

25 J. Reiner & W. Jenny, Helv. 52, 1625 (1969)

26 D.H. Williams & I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry" Stuttgart 1968

27 W. Jenny & J. Reiner, Chimia 24, 69 (1970)

28 F. Vögtle, Tetrahedron Letters 32, 3623 (1968)

29 F. Vögtle & L. Schunder, Ann. 721, 129 (1969)

30 F. Vögtle, Tetrahedron Letters 50, 5221 (1968)

31 F. Vögtle, Chem.Ber. 102, 1449 (1969)

32 F. Vögtle, Chem.Ber. 102, 1784 (1969)

33 F. Vögtle, Tetrahedron 25, 3231 (1969)

34 F. Vögtle & L. Schunder, Chem.Ber. 102, 2677 (1969)

35 F. Vögtle, Angew.Chem. 81, 258 (1969)

36 F. Vögtle, Ann. 728, 17 (1969)

37 F. Vögtle & A.H. Effler, Chem.Ber. 102, 3071 (1969)

38 F. Vögtle, Chem.Ber. 102, 3077 (1969)

39 F. Vögtle, Tetrahedron Letters 37, 3193 (1969)

40 F. Vögtle, R. Schäfer, L. Schunder & P. Neumann, Ann. 734, 102 (1970)

41 F. Vögtle & P. Neumann, Tetrahedron Letters 115 (1970)

42 F. Vögtle, Chemiker-Z. 94, 313 (1970)

43 F. Vögtle & P. Neumann, Tetrahedron 26, 5299 (1970)

44 L.L. Ingraham, J.Chem.Phys. 18, 988 (1950)

45 K. Lonsdale, H.J. Milledge & K.V. Krishna Rao, Proc. Roy. Soc. A 255, 82 (196o)

46 T. Sato, S. Akabori, M. Kainosho & K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan. 39, 856 (1966)

47 R. W. Grifin Jr., R.W. Baughman & Ch. E. Ramey, Tetrahedron 52, 5419 (1968)

48 K. Burri & W. Jenny, Helv. 5o, 1978 (1967)

49 R. Adams & N. Kornblum, Ann. 511, 1 (1934)

5o Houben-Weyl, Vol. 13/1 S. 4o5 ff

51 W. Schlenk & E. Markus, Chem. Ber. 47, 1664 (1914)

52 M. Gomberg & L.H. Cone, Chem. Ber. 39, 1462 (19o6)

53 K. Ziegler & F. Thielmann, Chem. Ber. 56, 174o (1923)

54 T. Curvigny & H. Normant, Bull. soc. chim. France 1872 (1965)

55 B.R. Ortitz de Montellano et al., J. Am. Chem. Soc. 89, 3365 (1967)

56 J.L. Marshall & T.K. Folsom, Tetrahedron 1o, 757 (1971)

57 W. Theilacker & E. Möllhoff, Ang. Chem. 74, 781 (1962)

58 Ch. Bushnell Wooster & J.F. Ryan, J. Am. Chem. Soc. 54, 2419 (1932)

59 C.A. Coulson & A. Streitwieser, "Dictionary of -Electron Calculations" S. 194, 2oo (Pergamon Press, Oxford-London 1965)

6o J.J. Eisch, J. Org. Chem. 28, 7o7 (1963)

61 E. Grovenstein & L.C. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 86, 854 (1964)

62 E. Müller & G. Röscheisen, Chem. Ber. 9o, 543 (1957)

63 F. Vögtle & R. Lichtenthaler, Chemiker Z. 94, 727 (197o)

64 R. Paioni & W. Jenny, Helv. 52, 2o41 (1969)

65 E. Clar, J.F. Guye Vuillême & J.F. Stephens, Tetrahedron 2o, 21o7 (1964)

66 J. Reiner, Dissertation Universität Bern (197o)

67 R.W. Beattie & R.H.F. Manske, Can. J. Chem. 42, 223 (1964)

68 Ng.Ph. Buu-Hoi, Ann. 556 (1944)

69 H.H. Huang, J. Chem. Soc. (1969) 1435

7o J.F. Norris, R. Thomas & B.M. Brown, Chem. Ber. 43, 2959 (191o)

71 R. Paioni, Dissertation Universität Bern (1969)

72 T. Sato, M Wakabayashi, M. Kainosho & K. Hata, Tetrahedron Letters 39, 4185 (1968)

73 D.J. Wilson, V. Boekelheide, R.W. Griffin Jr., J. Am. Chem. Soc. 82, 63o2 (196o)

74 H.S. Gutowsky & C. Juan,
Discussions Faraday Soc., 34, 52 (1962)
J. Chem. Phys., 37, 12o (1962)

75 H. Rösler & W. König, Naturwiss. 42, 211 (1955)

76 K. Hafner & K. Ziegler, Ang. Chem. 67, 3o1 (1955)

77 K. Hafner, Ann. 6o6, 79 (1957)

78 K. Hafner, Ang. Chem. 7o, 419 (1958)

79 K. Hafner & K.D. Asmus, Ann. 671, 31 (1964)

8o Th. Zincke, G. Heuser & W. Möller, Ann. 333, 297 (19o4)

81 Th. Zincke, Ann. 338, 121 (19o5)

82 F. Reitzenstein & W. Breuning, J. prakt. Chem. 83, 97 (1911)

83 W. König, J. prakt. Chem. 69, 1o5 (19o4)

84 W. König, J. prakt. Chem. 69, 135 (19o4)

85 A.J. Speziale, Org. Synth. 3o, 35 (195o)

86 H. Holzrichter, Dissertation Universität Bern (1969)

87 H.J. Den Hertog & J. Overhoff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 463 (195o)

88 E. Ochiai, J. Org. Chem. 18, 534 (1953)

89 F.A. Daniher & B.E. Hackley Jr., J. Org. Chem. 31, 4267 (1966)

9o J. Meisenheimer, Chem. Ber. 59, 1848 (1926)

C U R R I C U L U M V I T A E

Am 17. März 1943 wurde ich in Luzern als Sohn des Werner und der Dorothea Kneubühler-Hansen geboren. Ich besuchte in Luzern während 5 1/2 Jahren die Primarschule. Nach sechs Jahren Gymnasium und zwei Jahren Lyceum bestand ich im Sommer 1963 die Maturitätsprüfung Typus A. Im Herbst dieses Jahres immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel mit dem Hauptfach Chemie. Nach fünf bzw. sechs Semestern bestand ich die beiden Vordiplomprüfungen mit den Fächern organische Chemie, anorganische Chemie und Mathematik bzw. Physik und Astronomie. Im Frühjahr 1968 schloss ich mein Grundstudium mit dem Diplomexamen in anorganischer, organischer und physikalischer Chemie ab. Nach 8-monatiger Tätigkeit als Assistent bei Prof.Dr.K.Bernhard am physiologisch-chemischen Institut der Universität Basel begann ich im April 1969 als Student der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern, unter der Leitung von Prof.Dr.W.Jenny, mit der Bearbeitung der vorliegenden Dissertation.